

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Edson Ritoni
..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 30.06.2010
Paulo L.L.
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Edson Ritoni

**Efeito da Adição de Nitrogênio e da
Temperatura de Solubilização nas
Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis
Duplex Fundidos**

Campinas, 2010.

Edson Ritoni

Efeito da Adição de Nitrogênio e da Temperatura de Solubilização nas Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado da Faculdade de Engenharia
Mecânica da Universidade Estadual de
Campinas, como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de
Fabricação

Orientador: Prof.º Dr. Paulo Roberto Mei

Co-orientador: Dr. Marcelo Martins

Campinas
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R512e Ritoni, Edson
 Efeito da adição de nitrogênio e da temperatura de
 solubilização nas propriedades mecânicas de aços
 inoxidáveis duplex fundidos / Edson Ritoni. --Campinas,
 SP: [s.n.], 2010.

 Orientadores: Paulo Roberto Mei, Marcelo Martins.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Aço inoxidável. 2. Impacto. 3. Metais -
 Tratamento térmico. 4. Solubilização. I. Mei, Paulo
 Roberto. II. Martins, Marcelo. III. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Effect of the nitrogen addition and solubilization temperature in
 the mechanical properties of duplex stainless steels cast

Palavras-chave em Inglês: Duplex stainless steel, Impact, Metals - Heat
 treatment, Solubilization

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Itamar Ferreira, Luiz Carlos Casteletti

Data da defesa: 30/06/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

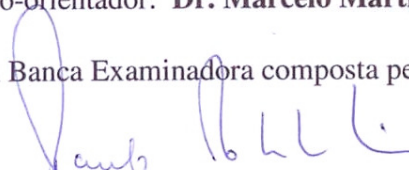
**Efeito da Adição de Nitrogênio e da
Temperatura de Solubilização nas
Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis
Duplex Fundidos**

Autor: **Edson Ritoni**

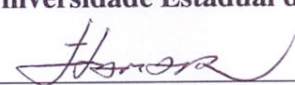
Orientador: **Profº Dr. Paulo Roberto Mei**

Co-orientador: **Dr. Marcelo Martins**

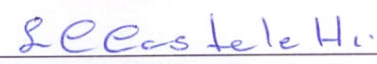
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Itamar Ferreira
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti
Universidade São Paulo – Campus de São Carlos

Campinas, 30 de Junho de 2010

Dedico este trabalho a meus pais Dolival e Jane, meu irmão Márcio e em especial a minha esposa Neusa e meus filhos Leonardo e Pedro, ao apoio em momentos importantes, bem como pela compreensão da minha ausência, causada pela dedicação a este projeto.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais gostaria de agradecer:

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, professor da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela orientação em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martins, Gerente Industrial da Sulzer Brasil, por me incentivar, apoiar e orientar no desenvolvimento do projeto.

Ao meu irmão e amigo MSc. Marcio Ritoni, pelo incentivo e pela discussão dos resultados.

À Sulzer Brasil, agradeço o apoio financeiro e a disponibilização de tempo para cursar as disciplinas pertinentes ao curso.

A todos os colegas que me ajudaram em alguma etapa do trabalho.

Depois de definido o caminho, não deixemos que nossa alma seja roída pelo remorso.
(Paulo Coelho)

Resumo

RITONI, Edson, *Efeito da Adição de Nitrogênio e da Temperatura de Solubilização nas Propriedades Mecânicas de Aços Inoxidáveis Duplex Fundidos*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 95p. Dissertação (Mestrado)

Os aços inoxidáveis duplex são assim designados por apresentarem duas fases em sua microestrutura; a ferrita e a austenita. Para estudo foram selecionados dois aços inoxidáveis fundidos de acordo com as normas ASTM A890/A890M Gr. 1A (CD4MCu) e ASTM A890/890M Gr. 1B (CD4MCuN). O que difere estes dois aços inoxidáveis duplex é a presença do nitrogênio na composição química do CD4MCuN. O nitrogênio é um elemento fortemente austenitizante, o que favorece a formação desta fase neste aço, e faz com que as porcentagens das fases fiquem balanceadas em, aproximadamente, 50%. No aço inoxidável duplex que não contém nitrogênio há um desbalanceamento a favor da ferrita, que pode atingir valores em torno de 70% e como a austenita é responsável pela tenacidade neste aço, o mesmo não apresenta bons resultados nos ensaios de impacto. Um fator que pode favorecer o aumento de fase ferrita na microestrutura final é a temperatura de solubilização que, quanto mais elevada, maior será a fração volumétrica de ferrita.

Com o interesse de avaliar a influência da temperatura de solubilização sobre a fração volumétrica das fases, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização em temperaturas de 1050, 1100 e 1150 °C por 2 horas, seguido de resfriamento em água. Para medir e comparar as propriedades mecânicas entre os dois aços foram realizados ensaios de impacto Charpy na condição solubilizado a 1100 °C, em temperaturas de -195 a +120 °C variando de 20 em 20 °C e também ensaios de tração à temperatura ambiente.

Na matriz ferrítica da microestrutura bruta de fundição destes aços, foram observados muitos precipitados ricos em cobre, caracterizados como Cu_3N e $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ através de microscopia eletrônica de transmissão. A fração volumétrica de ferrita, aumentou com o aumento da temperatura de solubilização para os dois aços, porém a variação foi maior para o aço sem nitrogênio. O aço contendo nitrogênio apresentou maior energia média absorvida ao impacto

(84J) e menor temperatura de transição dúctil para frágil (-70 °C) quando comparado com 73 J e -35 °C apresentados pelo aço sem nitrogênio, levando em consideração que o critério adotado foi o da energia média. Além disso, maior limite de resistência e alongamento apresentou o aço nitrogenado nos ensaios de tração. Com base nestes resultados, fica evidenciado o aumento na tenacidade destes aços proporcionado pela presença do nitrogênio.

Palavras Chave: Aço inoxidável duplex, nitrogênio, tenacidade ao impacto, tratamento térmico de solubilização.

Abstract

RITONI, Edson , *Effect of the nitrogen addition and solubilization temperature in the mechanical properties of duplex stainless steels cast*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 95p. Master's dissertation.

The duplex stainless steel has this name due the two different phases found in its microstructure; ferrite and austenite. To develop this research was selected two similar duplex steel, with and without nitrogen. One of them is the ASTM A890/A890M Gr. 1A (CD4MCu) and the other is the ASTM A890/890M Gr. 1B (CD4MCuN). Nitrogen is a strong austenitizing element which favors the formation of this phase in this type of steel and allows the phase balance by, approximately, 50%. Duplex stainless steel that don't has nitrogen presents an unbalance between ferrite and austenite, favoring the ferrite formation that can reach values around 70% that makes the steel brittler and with lower toughness properties related to the same steel with nitrogen addition. One factor that may increase the ferrite phase in the final microstructure is the temperature of the solubilization; as higher it is, higher is the ferrite percentage.

In the interest of measure influence of the solubilization temperature, solution heat treatments were performed at temperatures of 1050, 1100 and 1150 °C during 2 hours, followed by water cooling. To measure and compare the toughness between both duplex stainless steel, with and without nitrogen, Charpy impact test was performed in the solubilized condition at 1100 °C, with test temperature ranging from -195 to +120 °C, in steps of 20 °C.

In the ferrite matrix of the microstructure as cast, were observed many precipitated rich in copper, identified as Cu_3N e $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ by transmission electronic microscopy. The ferrite content increased with solubilization temperature increase for both steel, however the variation was higher to the nitrogenated steel. The nitrogenated steel showed bigger energy absorbed in the impact (84 J) and smaller transition temperature of ductile to brittle fracture (-70 °C), when compared with 73 J and 35 °C showed for the steel without nitrogen. Moreover, higher tensile strength and elongation showed the nitrogenated steel on tensile test. Based on these results, it is evident the increase in toughness of these steels provided by the presence of nitrogen.

Key Words: Duplex stainless steel, nitrogen, impact toughness, solution heat treatment.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 – Formação do filme passivo nos aços inoxidáveis (Adaptado de Sandsteel)	1
Figura 2.1: Corte de uma bomba de injeção de água no poço de petróleo (Sulzer, 2008).	6
Figura 2.2: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni a 1300° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).....	7
Figura 2.3: Seção isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 1000° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).....	8
Figura 2.4: Seção isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 900° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).....	8
Figura 2.5: Seção isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 800° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).....	9
Figura 2.6: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).....	9
Figura 2.7: Diagrama de fases pseudobinário da liga Fe-Cr-Ni com ferro fixo em 68%. (Adaptado de WEBER, J).	10
Figura 2.8: Microestrutura do aço CD4MCu: (a) bruto de fundição e (b) solubilizado a 1060°C seguido de resfriamento em água (Metals Handbook Vol. 9, p.577, 1985).	11
Figura 2.9 - Efeito de adições de nitrogênio no diagrama pseudobinário Cr-Ni-68%Fe (Adaptado de Charles, 1991), onde:	15
Figura 2.10 - Variação do teor de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização e das suas composições químicas (% em massa) para aços inoxidáveis duplex (Charles, 1991).	15
Figura 2.11: Diagrama de Schaeffler desenvolvido em 1949 para prever o teor de ferrita em metal de adição de solda (Lundin, 2005).....	17
Figura 2.12: Diagrama de DeLong adaptado do Diagrama de Schaeffler, onde apresenta-se a previsão da porcentagem de ferrita e o número de ferrita como adotado por WRC - Welding Research Council (Lundin, 2005).....	17

Figura 2.13: Diagrama de Schoefer usado para se prever o teor de ferrita em aços inoxidáveis fundidos (Adaptado de ASTM A 800, 2001).	18
Figura 2.14: Possíveis precipitações nos aços inoxidáveis duplex e influência dos elementos de liga nas curvas TTT (Charles, 1991).	20
Figura 2.15 - ASTM A890 Gr 6A. Solubilizada 1000°C. Ataque: Beraha II. (Foto cedida pela Sulzer Brasil)	21
Figura 2.16 – Concentração volumétrica de ferrita e de fase sigma em função da temperatura de tratamento térmico do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).	22
Figura 2.16 – Influência da fase sigma sobre a dureza do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).	23
Figura 2.17: Influência da fase sigma sobre a tenacidade do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).	23
Figura 2.19: Variação dos teores de cromo e níquel na ferrita em função da temperatura de solubilização onde A e B são diferentes aços inoxidáveis duplex (Lundin, 2005).	31
Figura 2.20 - Curva representativa da transição de fratura dúctil para frágil de um corpo-de-prova (Adaptado de Reed-Hill, 1982).	33
Figura 2.21: Duas maneiras de obter a temperatura de transição em metais que apresentam este comportamento. T ₂₇ é a temperatura usando o critério “27J”, enquanto que T _M utiliza critério de energia média. (Adaptado de Reed-Hill,1982).	34
Figura 3.1: Fluxograma das atividades desenvolvidas	36
Figura 3.2: Projeto de fundição dos corpos de prova com filtros cerâmico nos canais.....	37
Figura 3.3: Instante da solidificação completa dos corpos de prova obtido através da simulação com software MAGMASoft.	38
Figura 3.4: O procedimento usual para a preparação da lâmina fina para MET. (Imagem cedida pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS).	42
Figura 3.5: Corpo de prova para ensaio de impacto Charpy. (Adaptado de ASTM A 370).....	43
Figura 3.6: Corpo de prova de ensaios de tração. (Adaptado de ASTM A 370).	44
Figura 4.1: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1300 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).	46

Figura 4.2: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1000 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).	47
Figura 4.3: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 900 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).	47
Figura 4.4: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).	48
Figura 4.5: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 650 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).	48
Figura 4.6: Diagrama de Schoefer para previsão de porcentagem de ferrita (Adaptado da ASTM A 800).	50
Figura 4.7: Variação da fração volumétrica de ferrita com a temperatura de solubilização para os aços CD4MCu e CD4MCuN.	55
Figura 4.8: Microestruturas dos aços CD4MCu e CD4MCuN na condição bruto de fundição. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%	57
Figura 4.9: Aço CD4MCu, bruto de fundição. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%	58
Figura 4.10: Aço CD4MCuN, bruto de fundição. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%	58
Figura 4.11: Aços CD4MCu e CD4MCuN solubilizados a 1050, 1100 e 1150 °C. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%	60
Figura 4.12: Aço CD4MCu, solubilizado a 1100 °C. Ilhas de austenita na matriz ferrítica. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%	61
Figura 4.13: Aço CD4MCuN solubilizado a 1100 °C. Ilhas de austenita na matriz ferrítica. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%.	61
Figura 4.14: Difração de raios-X no aço CD4MCu no estado bruto de fundição.	62
Figura 4.15: Difração de raios-X no aço CD4MCuN no estado bruto de fundição.	63
Figura 4.16: Difração de raios-X no aço CD4MCu após solubilização a 1100 °C.	64
Figura 4.17: Difração de raios-X no aço CD4MCuN após solubilização a 1100 °C.	64
Figura 4.18: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem campo claro da ferrita / austenita; b) SAD da austenita; c) SAD da ferrita; d) EDS da austenita e ferrita.	66

Figura 4.19: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem (BF) do precipitado de cobre e da matriz ferrítica; b) SAD do precipitado; c) Detalhe do SAD; d) EDS do precipitado e da matriz.	68
Figura 4.20: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem (BF) de uma região rica em precipitados; b) Imagem aproximada de um dos precipitados; c) SAD do precipitado; d) Detalhe do SAD do precipitado.	69
Figura 4.21: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem campo claro de uma região rica em precipitados; b) Imagem aproximada de um dos precipitados; c) SAD da matriz ferrítica; d) SAD do precipitado de cobre.	71
Figura 4.22: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem (BF) de precipitados de cobre na matriz ferrítica; b) SAD da matriz; c) Detalhe do SAD da Figura b; d) SAD do precipitado; e) Detalhe do SAD do precipitado; f) EDS do precipitado e da matriz.	73
Figura 4.23: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem campo claro de precipitados na matriz ferrítica; b) SAD da matriz; c) SAD do precipitado.	74
Figura 4.24: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: a) Imagem campo claro de um precipitado em formato arredondado na matriz ferrítica; b) SAD do precipitado.	76
Figura 4.25 - Curva “S”: Temperatura de transição dúctil-frágil do aço CD4MCu após solubilização à 1100 °C.	79
Figura 4.26 - Curva “S”: Temperatura de transição dúctil-frágil do aço CD4MCuN após solubilização à 1100 °C.	79
Figura 4.27: Curvas de transição dúctil-frágil dos aços CD4MCu e CD4MCuN após solubilização à 1100 °C.	81
Figura 4.28: Análise macroscópica das fraturas: a) frágil e b) dúctil do aço CD4MCu.....	82
Figura 4.29: Análise por MEV da região de fratura dos corpos de prova após o ensaio de impacto dos aços CD4MCu e CD4MCuN na condição solubilizado à 1100 °C.	83
Figura A1: Discordância deslocando-se sobre um plano de deslizamento comum à matriz e ao precipitado: (a) antes do precipitado e (b) após atravessar o precipitado (Adaptado de Santos, 2006).....	92

Figura A2: Representação esquemática da seqüência de interação de duas discordâncias com uma fila de precipitados (Adaptado de Santos, 2006).....	93
Figura A3: Representação esquemática da seqüência de precipitados formados ao longo do tempo para uma liga Al-Cu e sua influência na dureza (Adaptado de Santos, 2006).	95

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Comparação entre aço inoxidável austenítico e os aços inoxidáveis duplex de primeira e segunda geração quanto ao PRE.....	3
Tabela 2.1: Composição química (% em massa) requerida para aplicação do Diagrama de Schoefer (ASTM A 800, 2001).	18
Tabela 2.2: Fases observadas em aços inoxidáveis duplex (Adaptado de RAMIREZ, 1997)	20
Tabela 4.1: Análise química via espectrometria de emissão óptica (% em massa).....	45
Tabela 4.2: Seqüência de solidificação dos aços CD4MCu e CD4MCuN segundo diagrama do Metals Handbook.....	49
Tabela 4.3: Fração volumétrica de ferrita nos aços no estado bruto de fundição.....	52
Tabela 4.4: Fração volumétrica de ferrita no aço CD4MCu solubilizado.....	53
Tabela 4.5: Fração volumétrica de ferrita no aço CD4MCuN solubilizado.....	53
Tabela 4.6: Variação entre as determinações da fração volumétrica de ferrita por microscopia óptica e por ferritoscópio, onde: Variação = $[(\text{Medido no ferritoscópio} / \text{Medido por microscopia óptica}) - 1] \cdot 100$	54
Tabela 4.7: Variação entre previsão de fração volumétrica de ferrita e o valor obtido no ferritoscópio na condição solubilizado nas 3 temperaturas empregadas (em porcentagem), onde: Variação = $[(\text{Medição na condição solubilizado} / \text{Previsto}) - 1] \cdot 100$	54
Tabela 4.8: Coeficiente de partição dos elementos de liga nas fases ferrita e austenita do aço CD4MCu	67
Tabela 4.9: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N	68
Tabela 4.10: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$	70
Tabela 4.11: EDS dos precipitados 38, 38(1), 38(3) e da matriz 38(2) da Figura 4.21a.	70
Tabela 4.12: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$	71
Tabela 4.13: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N	72
Tabela 4.14: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$	75
Tabela 4.15: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N	75

Tabela 4.16: Resultados do ensaio de tração à temperatura ambiente.....	77
Tabela 4.17: Resultado dos ensaios de impacto dos dois aços após solubilização à 1100 °C.....	78

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

L – Fase líquida

R – fase R

G – fase G

.....

Letras Gregas

α - fase ferrita

δ - fase ferrita delta

σ - fase sigma

γ - fase austenita

γ_2 – fase austenita secundária

χ - fase chi

π - fase PI

ε – fase épsilon (Cu)

\AA – angstrom

θ – fase theta

κ – fase kappa

.....

Abreviações

PRE – número equivalente de resistência ao pite

Cr_{eq} – cromo equivalente

Ni_{eq} – níquel equivalente

CCC – cúbica de corpo centrado

CFC – cúbica de face centrada

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

EDX – energia dispersiva de raios-X

DRX – difração de raios X

TTT – transformação com o tempo e a temperatura

ic – intensidade de corrente

.....

Siglas

ACI – Alloy Casting Institute

AOD – Argon Oxigen Descarburization

VOD – Vacuum Oxigen Descarburization

VIM – Vacuum Induction Melting

ASTM – American Society for Testing and Materials

UNS – Unified Numbering System

GP – zona Guinier-Preston

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações iniciais	1
1.2. Objetivos.....	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Aplicação dos aços inoxidáveis duplex	5
2.2. Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex	6
2.2.1. Diagrama de fases.....	6
2.2.2. Solidificação dos Aços Inoxidáveis Duplex	10
2.2.3. Microestruturas dos aços inoxidáveis duplex CD4MCu e CD4MCuN.....	11
2.3. Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex	12
2.3.1. Cromo	12
2.3.2. Molibdênio	12
2.3.3. Níquel	12
2.3.4. Manganês.....	13
2.3.5. Cobre	13
2.3.6. Nitrogênio	14
2.4. Previsão da porcentagem de ferrita.....	16
2.5. Precipitações nos aços inoxidáveis duplex em temperaturas entre 300 e 1000 °C.....	19
2.5.1. Fase sigma (σ).....	21
2.5.2. Carbonetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$).....	24
2.5.3. Nitretos de cromo (CrN e Cr_2N).....	24
2.5.4. Fase chi (χ).....	25
2.5.5. Austenita secundária (γ_2).....	26
2.5.6. Fase R	27
2.5.7. Fase Pi (π).....	27
2.5.8. Fase ϵ (Cu).....	28
2.5.9. Fase α'	28

2.5.10.	Fase G	29
2.6.	Tratamento térmico.....	29
2.6.1.	Solubilização	29
2.6.1.1.	Efeitos da temperatura de tratamento térmico de solubilização	30
2.6.2.	Envelhecimento	31
2.7.	Temperatura de transição dúctil-frágil.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1.	Projeto de fundição e simulação	37
3.2.	Material.....	38
3.3.	Análise química	39
3.4.	Tratamentos térmicos	39
3.5.	Análise microestrutural.....	39
3.5.1.	Microscopia óptica	40
3.5.2.	Fração volumétrica de ferrita.....	40
3.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.5.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
3.5.5.	Difratometria (difração de raios-X)	42
3.6.	Ensaio de impacto (Charpy)	43
3.7.	Ensaio de tração.....	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1.	Análise química	45
4.2.	Previsão da fração volumétrica de ferrita	49
4.3.	Cálculo de PREN.....	51
4.4.	Fração volumétrica de ferrita.....	52
4.5.	Análise microestrutural no estado bruto de fundição	55
4.6.	Análise microestrutural após solubilização	59
4.7.	Difração de raios X no estado bruto de fundição	62
4.8.	Difração de raios X após solubilização	63
4.9.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	65
4.9.1.	Aço inoxidável duplex CD4MCu	65

4.9.2. Aço inoxidável duplex CD4MCuN	72
4.10. Ensaio de tração à temperatura ambiente	76
4.11. Temperatura de transição dúctil-frágil e análise fratógrafa	77
5. CONCLUSÕES, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES	84
5.1. Conclusões.....	84
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	85
5.3. Publicações	85
Referências	86
ANEXO A – Mecanismos de endurecimento por precipitação.....	91

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Aços inoxidáveis são ligas metálicas Fe-Cr com pelo menos 12% em massa de cromo. Teor de cromo acima deste limite é suficiente para a formação de um filme passivo, proveniente da reação do cromo com o oxigênio, produzindo Cr_2O_3 (óxido de cromo), o que confere a inoxidabilidade destas ligas. A Figura 1.1 ilustra esta reação e a formação do filme passivo.

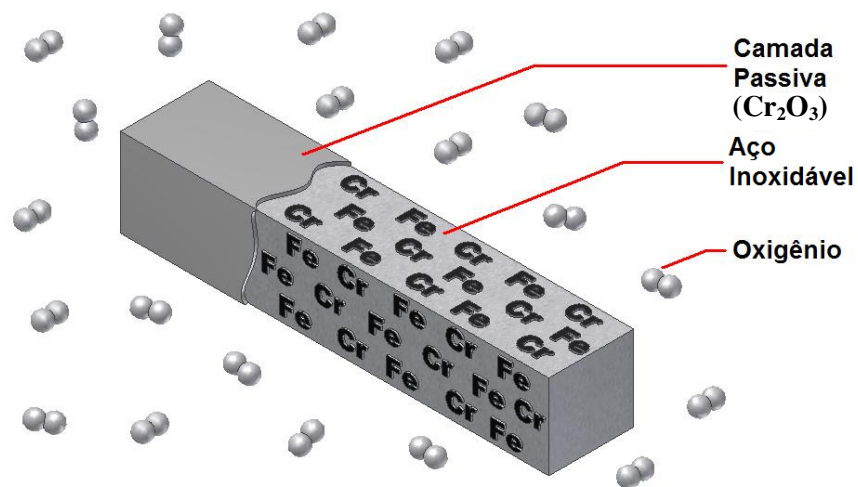


Figura 1.1 – Formação do filme passivo nos aços inoxidáveis (Adaptado de Sandsteel) .

Os aços inoxidáveis são subdivididos em cinco grandes grupos: Austenítico, Ferrítico, Ferrítico-Austenítico (Duplex), Martensítico e Endurecível por Precipitação.

Os aços inoxidáveis duplex são ligas do sistema Fe-Cr-Ni que apresentam em sua microestrutura final duas fases, ferrita e austenita, com a ferrita variando entre 30 e 70%.

A origem dos aços inoxidáveis duplex ocorreu na França na década de 1930, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço do tipo 18Cr–9Ni–2,5Mo (% em massa) na Companhia Jacob Holtzer, resultou numa composição química contendo 20Cr–8Ni–2,5Mo (% em massa), que promoveu uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica. Esse tipo de aço inoxidável, com características magnéticas, foi estudado em um laboratório francês, onde se descobriu rapidamente que, qualquer que fosse o tratamento térmico empregado, a liga bifásica α/γ não era sensível ao ataque intergranular em vários meios corrosivos. Essa propriedade pôde ser associada a formação de carbonetos descontínua, em contraste com a precipitação contínua observada nos aços inoxidáveis austeníticos. Essa descoberta foi patenteada em 1935 (Charles, 1991).

A partir desta data, novas patentes foram desenvolvidas, à medida que novas ligas surgiram com adição de outros elementos de liga, visando melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão.

No final da década de 50 foi desenvolvido nos Estados Unidos o grau CD4MCu (25Cr–5Ni–2Mo–3Cu - % em massa), nomenclatura designada pelo ACI (Alloy Casting Institute). Entretanto, devido à fragilidade dos fundidos obtidos, o teor de cromo foi reduzido para a faixa entre 22 e 23%, e o tratamento térmico de solubilização seguido por resfriamento em água foi adotado, para melhorar a ductilidade (Charles, 1991).

Desde a primeira geração de aços inoxidáveis duplex, como o CD4MCu, o qual não continham nitrogênio e apresentavam um teor de molibdênio relativamente baixo, verificou-se que os mesmos eram mais resistentes à corrosão localizada do que um aço inoxidável austenítico, como o CF-3M (19Cr–11Ni–2,5Mo - % em massa) por exemplo. Já o Ferralium (25Cr–6Ni–3Mo–2Cu–0,2N - % em massa), um duplex da segunda geração que contém em sua composição um pouco mais de molibdênio que o CD4MCu e teores de até 0,2% de nitrogênio (% em massa), exibe melhor resistência à corrosão localizada do que o CD4MCu. (Metals Handbook Vol. 15, p.121-123, 1998)

O PREN (*pitting resistance equivalent number*) permite comparar, por meio de uma equação simples (Equação 1.1) e de maneira genérica, a resistência à corrosão por pites de diferentes aços inoxidáveis.

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \text{ (\% em massa)} \quad (1.1)$$

A Tabela 1.1 apresenta o PRE do aço inoxidável austenítico CF-3M e dos aços inoxidáveis duplex CD4MCu e Ferralium, calculados por meio da Equação 1.1.

Tabela 1.1: Comparação entre aço inoxidável austenítico e os aços inoxidáveis duplex de primeira e segunda geração quanto ao PRE.

Aço	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
CF-3M	19	2,5	-	27	Austenita
CD4MCu	25	2	-	32	Duplex
Ferralium	25	3	0,2	38	Duplex

Esta primeira geração de duplex, AISI 329 (UNS S32900 - 26Cr-4,5Ni-1,5Mo) e CD4MCu por exemplo, foi usada durante anos. A necessidade de se melhorar a soldabilidade e a resistência à corrosão e com o desenvolvimento de novas práticas de produção de aços inoxidáveis, os refinamentos AOD (Argon Oxygen Decarburization), VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) e VIM (Vacuum Induction Melting), foi criada a segunda geração dos aços inoxidáveis duplex, caracterizada pela adição de nitrogênio como elemento de liga.

A introdução dos processos de refinamento nos anos 70 e o desenvolvimento contínuo até os dias de hoje, levaram a uma melhoria significativa nas propriedades dos aços inoxidáveis duplex. Tornou-se possível obter reduções consideráveis nos níveis de elementos residuais tais como: oxigênio, enxofre, carbono etc., e ao mesmo tempo assegurar faixas composicionais estreitas, incluindo a do nitrogênio, que é de extrema importância para as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex, pois influencia na porcentagem das fases na microestrutura final.

Essa nova geração de aços inoxidáveis duplex com nitrogênio oferece excelente resistência à corrosão por pite e galvânica, significativamente melhor resistência à corrosão sob tensão quando comparada a dos aços inoxidáveis austeníticos, boa tenacidade e limite de escoamento duas a três vezes superior a dos aços inoxidáveis tipo AISI 304 ou AISI 316.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito da adição de nitrogênio e da temperatura do tratamento térmico de solubilização nas microestruturas dos aços inoxidáveis duplex ASTM A 890/890M Gr. 1A (CD4MCu) e Gr. 1B (CD4MCuN) e conseqüentemente em suas propriedades mecânicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aplicação dos aços inoxidáveis duplex

As bombas centrífugas são utilizadas nos mais variados processos hidráulicos como: transferência de água numa estação de bombeamento, plantas de tratamento de esgoto, trocadores de calor, alimentação de caldeiras e extração de petróleo em plataformas marítimas. Este último processo é um dos mais exigentes em termos de resistência à corrosão dos materiais. A Figura 2.1 mostra, em corte, um dos equipamentos mais modernos utilizado para injeção de água do mar no poço de petróleo. Todos os materiais utilizados nesse equipamento, que entram em contato com o líquido bombeado, são de aço inoxidável duplex ou superduplex.

Quando os aços inoxidáveis duplex apresentam o valor de PREN > 40 são caracterizados como superduplex, onde apresentam maior resistência à corrosão quando comparado ao duplex.

A água do mar é usada para aumentar a pressão nos poços de petróleo. Quando se injeta água do mar no poço de petróleo, a pressão deste aumenta e o óleo juntamente com a água e o gás natural, sobem em direção à plataforma onde, por diferença de densidade, são separados. A água não pode ser descartada no mar porque contém resquícios de óleo e outras impurezas. Para isto, existem estações de tratamento da água nas plataformas. O resíduo desse tratamento é uma solução aquosa altamente concentrada em sal, além de H_2S , CO_2 . Esse resíduo é misturado com mais um pouco de água do mar e reinjetado no poço de petróleo. Isto fez com que haja um aumento na concentração de íons cloreto (Cl^{-1}) nesta água reprocessada, o que aumenta o potencial corrosivo.

A temperatura da água injetada no poço é maior ao retornar à plataforma devido à troca de calor com o petróleo que está bem mais quente. Embora depois de tratada esta água seja misturada com nova água do mar antes da injeção, a temperatura já é maior do que a injetada anteriormente e já ultrapassa 40 °C.

Estes fatores combinados; o aumento da concentração de íons cloreto e o aumento da temperatura, requisitam que resistência à corrosão dos materiais por onde passa a água do mar seja cada vez maior.

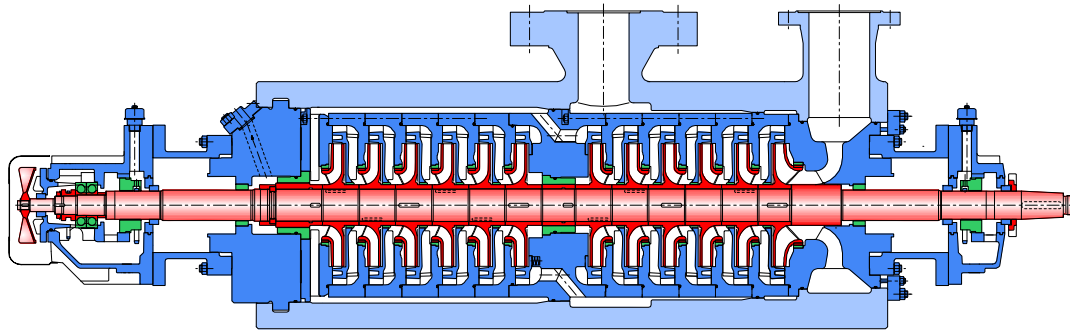


Figura 2.1: Corte de uma bomba de injeção de água no poço de petróleo (Sulzer, 2008).

2.2. Metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex

2.2.1. Diagrama de fases

Os aços inoxidáveis duplex podem ser melhor compreendidos por meio da análise do diagrama ternário ferro-cromo-níquel. Um bom entendimento da ocorrência das fases, bem como os efeitos por elas causados, é essencial para o sucesso na utilização dos aços inoxidáveis duplex.

Basicamente quatro fases sólidas são encontradas no ternário Fe-Cr-Ni. Três são soluções sólidas, a saber: austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas; ferrita (α), cúbica de corpo centrado e α' , também cúbica de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma (σ), de estrutura tetragonal, duro, frágil e não magnético (Magnabosco, 2001).

Nas seções isotérmicas das Figuras 2.2 à 2.6, as áreas hachuradas representam a faixa de composição química dos aços inoxidáveis duplex. A 1300 e 1000°C (Figuras 2.2 e 2.3) ocorrem

apenas as fases ferrita e austenita, com a fase ferrita tendendo à composição Fe-Cr e a austenita tendendo à Fe-Ni. Porém, em temperaturas entre 900 e 650°C (Figura 2.4 à 2.6) aparecem além da ferrita e austenita, a fase α' e a fase intermetálica sigma (σ).

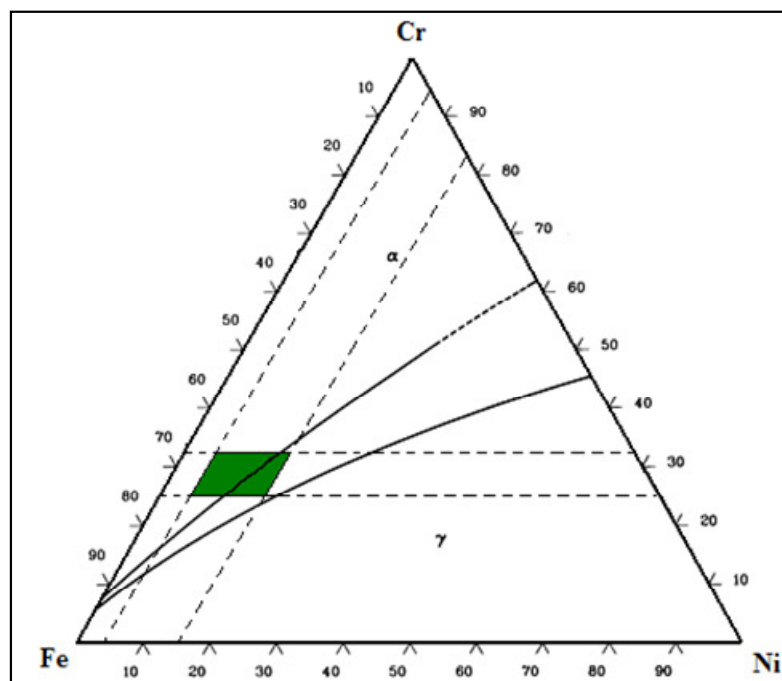


Figura 2.2: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni a 1300° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

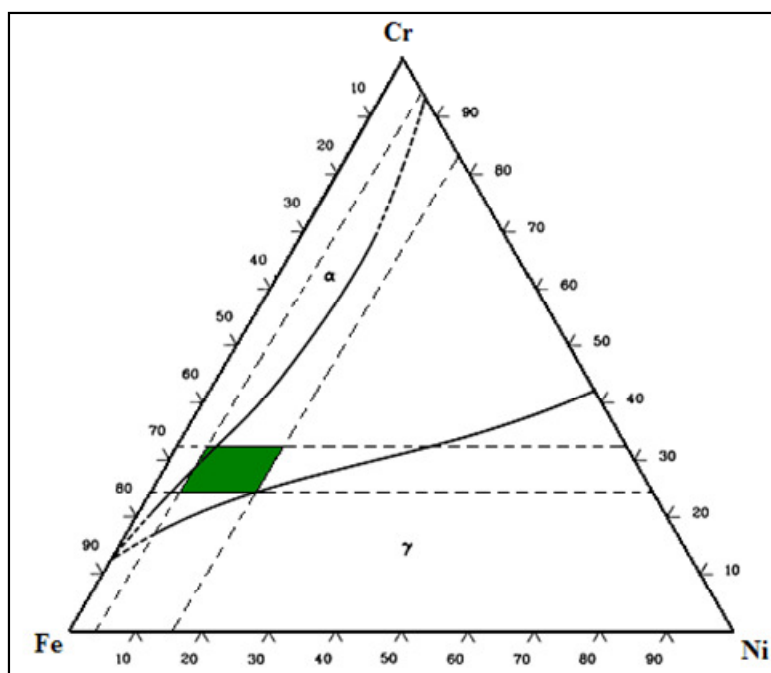


Figura 2.3: Seção isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 1000° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

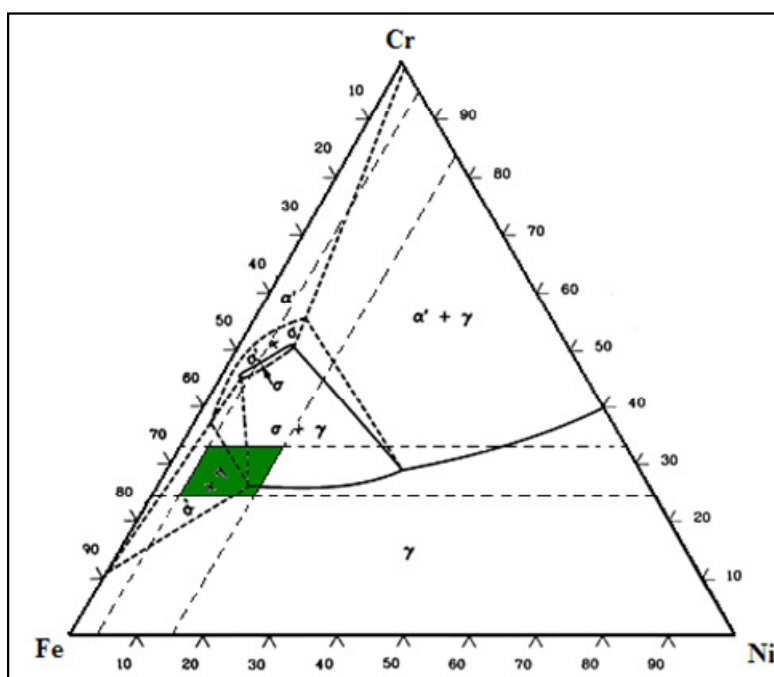


Figura 2.4: Seção isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 900° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

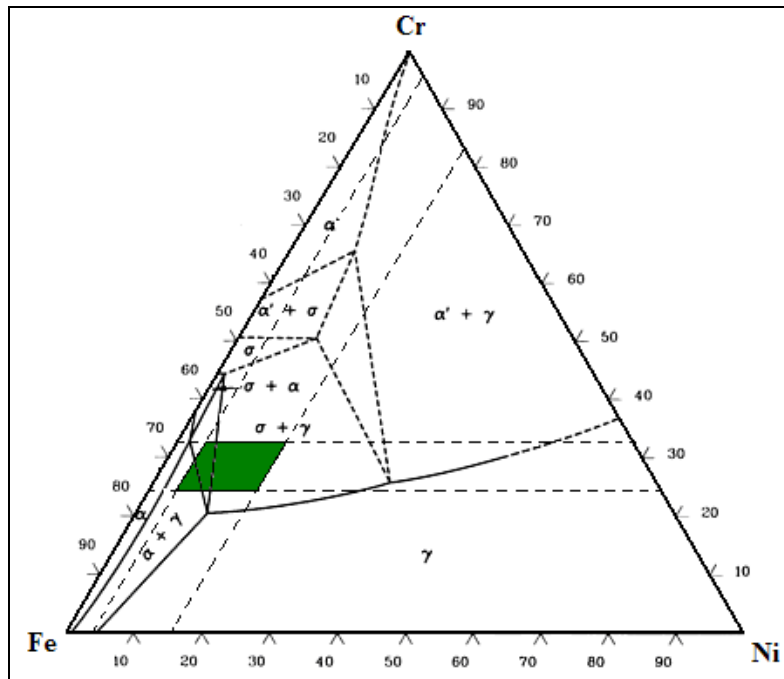


Figura 2.5: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni a 800° (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

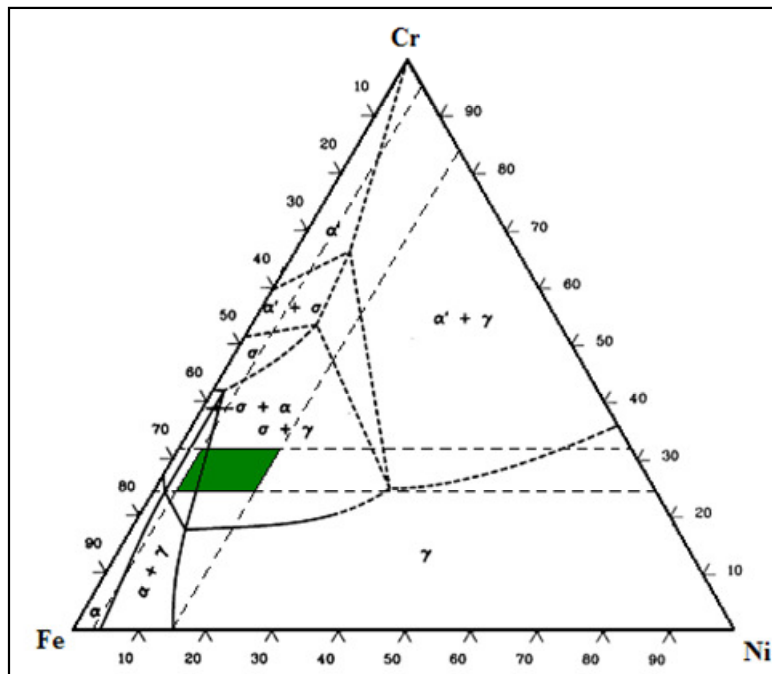


Figura 2.6: Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

2.2.2. Solidificação dos Aços Inoxidáveis Duplex

Embora os aços inoxidáveis duplex sejam compostos de duas fases em sua microestrutura final, a solidificação destes se dá totalmente no campo ferrítico.

Com base no diagrama pseudobinário com ferro fixado em 68% (Figura 2.7), esses tipos de aços inoxidáveis solidificam-se dentro da região II, ou seja, completamente como ferrita, que durante o resfriamento transformam-se parcialmente em austenita. A seqüência de transformação no resfriamento é expressa da seguinte forma: $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma$. Esta transformação, $\alpha \rightarrow \gamma$ a partir do sólido, ocorre pelo fato do abaixamento de temperatura diminuir a solubilidade da matriz ferrítica que começa a rejeitar elementos de liga como o cromo e o níquel que se concentram nos contornos de grãos da ferrita. Como é rejeitado mais níquel do que cromo, a razão Cr/Ni diminui, favorecendo a nucleação e crescimento da austenita.

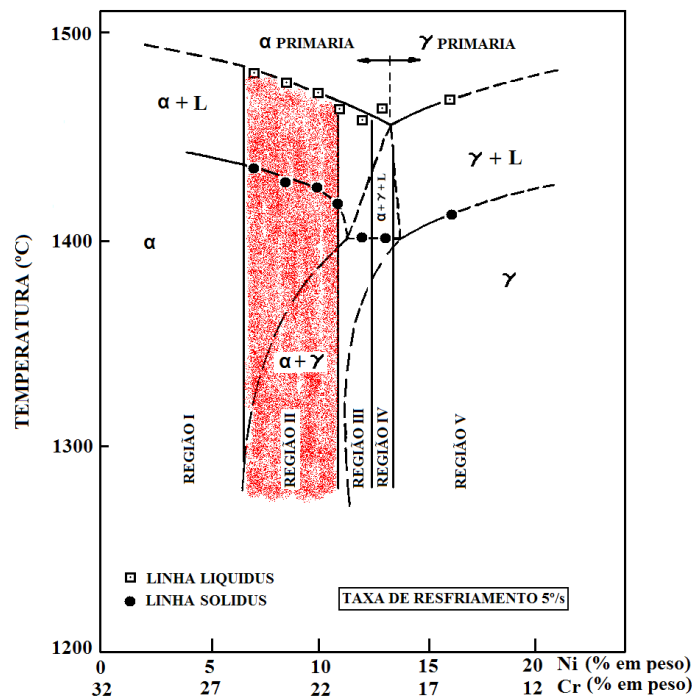


Figura 2.7: Diagrama de fases pseudobinário da liga Fe-Cr-Ni com ferro fixo em 68%. (Adaptado de WEBER, J).

2.2.3. Microestruturas dos aços inoxidáveis duplex CD4MCu e CD4MCuN

Os aços inoxidáveis duplex CD4MCu e CD4MCuN no estado bruto de fundição (Figura 2.8a) apresentam uma microestrutura composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita e muitos precipitados. Pouco se sabe sobre estes precipitados devido ao fato destes materiais não serem empregados nesta condição. Os pontos pretos maiores são inclusões não metálicas. Já na condição solubilizado (Figura 2.8b), as únicas fases presentes são ferrita e austenita, indicando que o tratamento térmico de solubilização dissolveu todos os precipitados.

O tratamento térmico de solubilização empregado nestes aços, além de dissolverem todas as fases secundárias (carbonetos e intermetálicas), também tem a função de ajustar as proporções de ferrita e austenita na microestrutura.

Pelo fato das temperaturas de solubilização estarem no campo bifásico ferrita/austenita, a proporção das fases se altera com a variação das mesmas.

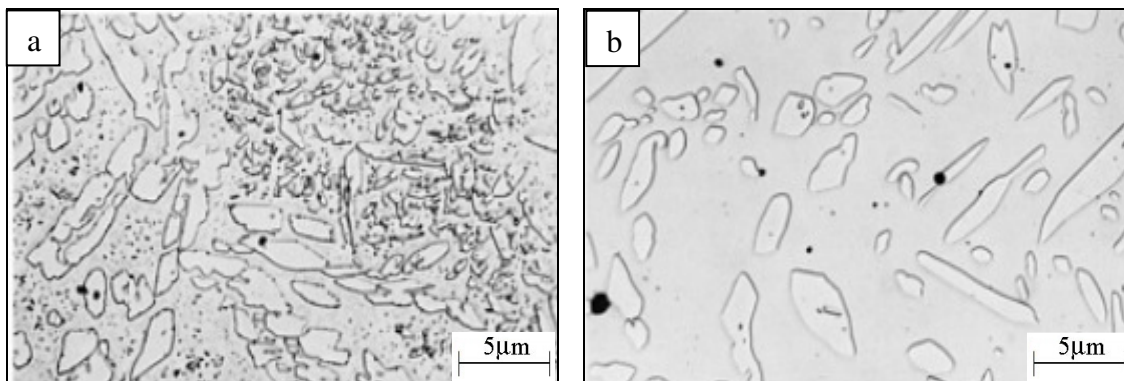


Figura 2.8: Microestrutura do aço CD4MCu: (a) bruto de fundição e (b) solubilizado a 1060°C seguido de resfriamento em água (Metals Handbook Vol. 9, p.577, 1985).

2.3. Efeito dos elementos de liga nos aços inoxidáveis duplex

2.3.1. Cromo

O cromo é um forte elemento alfa-gênico e essencial na resistência à corrosão, porém se adicionado em valores elevados favorece a formação de fases intermetálicas indesejáveis, como por exemplo, a fase sigma, que compromete a resistência à corrosão e a tenacidade ao impacto (Lundin, 2005).

2.3.2. Molibdênio

O molibdênio tem o mesmo efeito ferritizante que o cromo e aumenta a resistência à corrosão galvânica e por pite (Lundin, 2005).

2.3.3. Níquel

O níquel é um forte elemento gama-gênico e por isso, mesmo em concentrações inferiores a do cromo, mantém balanceadas as fases ferrita/austenita (Lundin, 2005).

2.3.4. Manganês

O manganês aumenta a resistência à abrasão, ao desgaste e as propriedades de tração (resistência mecânica) sem perda de ductilidade. Porém, se adicionado em excesso (de 3 a 6% em massa), para teores de nitrogênio entre 0,1 e 0,23 % em massa, respectivamente, resulta em queda da temperatura crítica de pite, devido à probabilidade do aumento de MnS, que pode agir como sítios para iniciação de pite (Lundin, 2005).

2.3.5. Cobre

O cobre pode aumentar a resistência à corrosão quando adicionado em teores de até 2% em massa. Seu acréscimo pode causar uma supersaturação da ferrita devido ao decréscimo da solubilidade em baixas temperaturas, na qual pode vir a precipitar partículas finas ricas em cobre, denominadas fase ϵ , se submetidas a tratamento térmico de envelhecimento adequado (Lundin, 2005).

Ainda existem muitas dúvidas na identificação de partículas ricas em cobre, precipitadas na matriz dos aços inox duplex e super duplex, pois como a austenita, elas possuem uma estrutura CFC e obedecem a uma relação de Kurdjumov-Sachs. Em aços inox duplex e superduplex contendo cerca de 3% em massa de cobre, a precipitação dessas partículas é mais comum. Tais partículas normalmente precipitam num estágio anterior à nucleação da austenita, promovendo um refinamento na microestrutura (Martins, 2006).

2.3.6. Nitrogênio

O nitrogênio tem caráter fortemente gamagênico e pode ser usado em substituição ao níquel para a estabilização da austenita. O nitrogênio efetivamente aumenta a ductilidade nos aços inoxidáveis duplex, sem o risco de sensitização, além de melhorar o desempenho destes aços quanto à corrosão localizada e elevar a temperatura crítica de formação de pite (Lundin, 2005).

A maioria dos aços inoxidáveis duplex e superduplex solidificam-se no campo bifásico Líquido + Ferrita, passando pelo campo monofásico ferrítico, e é durante o resfriamento desse sólido que parte da ferrita transforma-se em austenita.

Esta transformação pode ser observada no diagrama pseudobinário da Figura 2.9, para um aço inoxidável superduplex, contendo aproximadamente 25%Cr, 7%Ni e Fe fixo em 68% (% em massa).

A presença de nitrogênio nos aços duplex aumenta o campo bifásico onde ocorre esta transformação, como indicado na área hachurada na Figura 2.9.

Uma liga com a composição O_1 a uma temperatura T_1 apresenta, através da regra da alavanca, a proporção de cada fase e suas respectivas composições químicas, sendo A_1 a composição da ferrita e B_1 da austenita. A composição química das fases seria diferente sem o efeito do nitrogênio, pois a composição química da ferrita passaria ser representada por A_1' e a proporção das fases estaria desbalanceada a favor da ferrita.

A Figura 2.10 mostra a variação do teor de ferrita com a temperatura de solubilização para vários materiais, sendo que um deles (S 32550) apresentou duas concentrações diferentes de nitrogênio. A ação estabilizadora da fase austenítica proporcionada pelo nitrogênio pode ser claramente observada no aço UNS S32550, contendo 0,18 %N que apresentou 59 % de ferrita quando solubilizado a 1050 °C, ao passo que o mesmo aço com 0,25 %N e solubilizado à mesma temperatura, apresentou 52 % de ferrita na microestrutura. Essa diferença torna-se ainda maior à medida que a temperatura de solubilização aumenta.

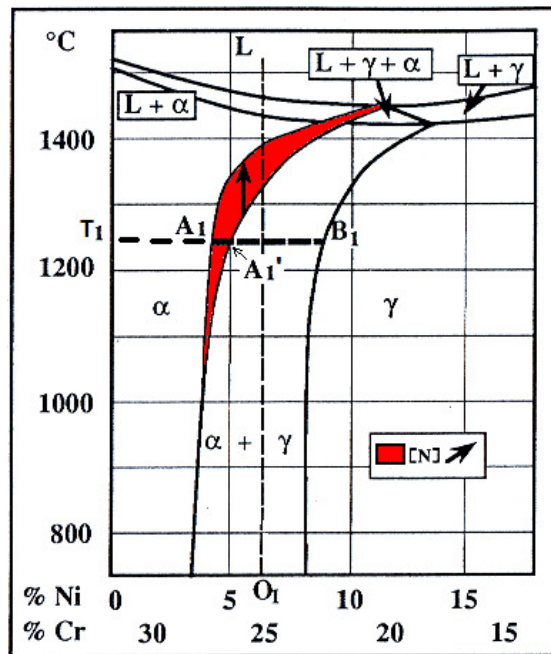


Figura 2.9 - Efeito de adições de nitrogênio no diagrama pseudobinário Cr-Ni-68%Fe (Adaptado de Charles, 1991), onde:

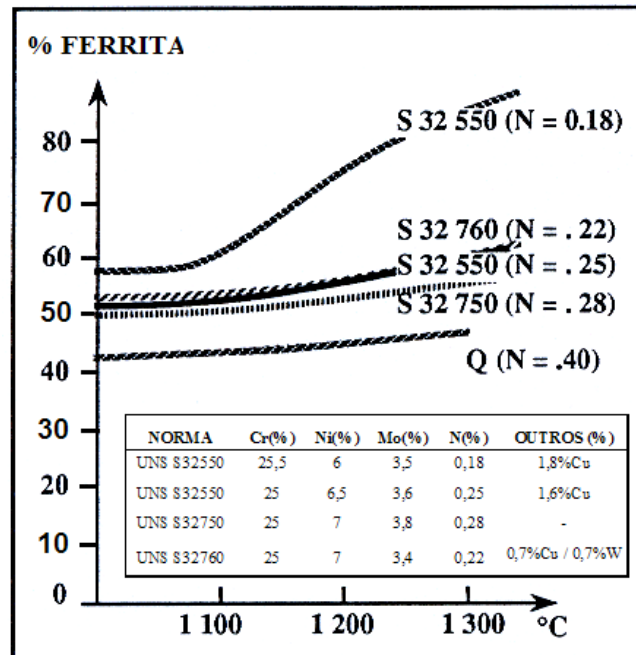


Figura 2.10 - Variação do teor de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização e das suas composições químicas (% em massa) para aços inoxidáveis duplex (Charles, 1991).

2.4. Previsão da porcentagem de ferrita

É de grande importância nos aços inoxidáveis duplex que a porcentagem das fases seja muito bem balanceada ($50 \pm 5\%$ ferrita) para se obter uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Com teores de ferrita abaixo de 30%, estes aços apresentam resistência mecânica e resistência à corrosão intergranular próximas as de um aço inoxidável austenítico. Por outro lado, se os teores de ferrita forem acima de 70%, apresenta baixa tenacidade o que pode causar a este aço possíveis problemas com trincas por fragilização durante o resfriamento.

Diante disso, teores apropriados de ferrita para este tipo de aço fundido devem ser previstos e para isso técnicas devem ser usadas através do balanceamento da composição química e do tratamento térmico.

Em 1949, Schaeffler realizou um trabalho para prever o teor de ferrita em metal de adição em solda, desenvolvendo um diagrama que levaria seu nome (Figura 2.11), no qual através da composição química e pela relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tornou-se possível esta previsão (Lundin, 2005)

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2.1)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2.2)$$

Delong expandiu este trabalho e aperfeiçoou o diagrama de Schaeffler (Figura 2.12) considerando o forte efeito austenitizante do nitrogênio. O Cr_{eq} nada alterou, mas Ni_{eq} foi alterado para:

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn + 30N \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2.3)$$

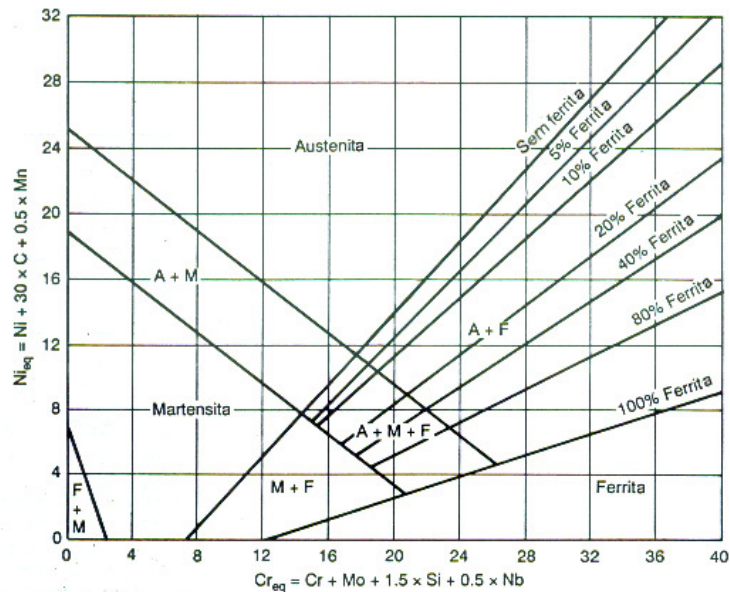


Figura 2.11: Diagrama de Schaeffler desenvolvido em 1949 para prever o teor de ferrita em metal de adição de solda (Lundin, 2005).

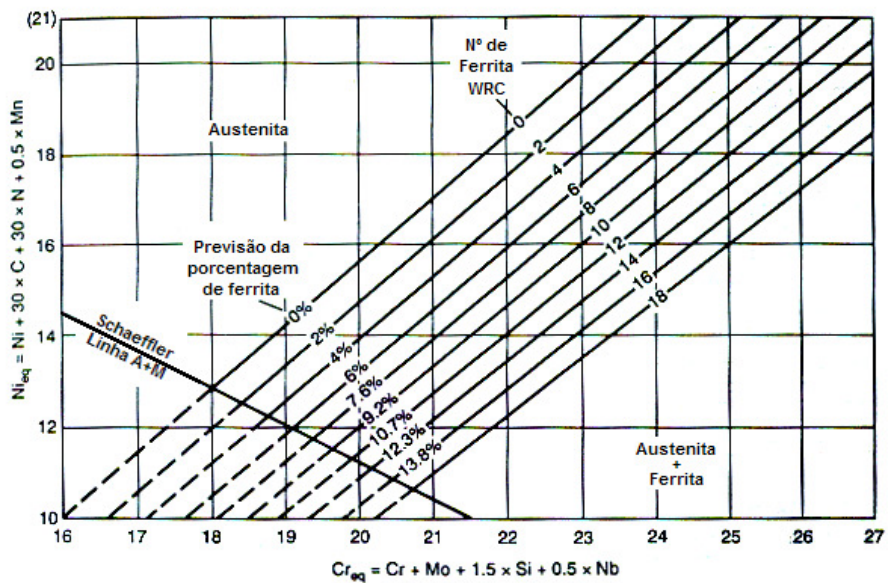


Figura 2.12: Diagrama de DeLong adaptado do Diagrama de Schaeffler, onde apresenta-se a previsão da porcentagem de ferrita e o número de ferrita como adotado por WRC - Welding Research Council (Lundin, 2005).

Baseado no diagrama de Schaeffler e levando em consideração o forte efeito austenitizante do nitrogênio proposto por Delong, foi desenvolvido o diagrama de Schoefer (Figura 2.13) para se prever a porcentagem de ferrita em aços inoxidáveis fundidos, por meio da composição química restrita à faixa apresentada pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição química (% em massa) requerida para aplicação do Diagrama de Schoefer (ASTM A 800, 2001).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	N
0,20 (máx.)	2,00 (máx.)	2,00 (máx.)	17,0 – 28,0	4,0 – 13,0	4,00 (máx.)	1,00 (máx.)	0,20 (máx.)

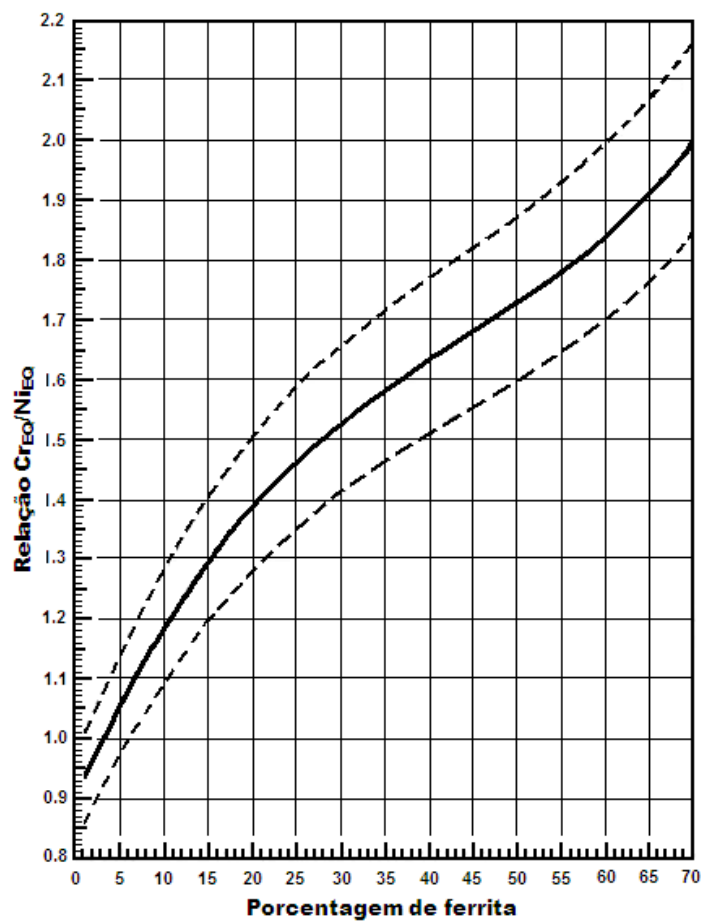


Figura 2.13: Diagrama de Schoefer usado para se prever o teor de ferrita em aços inoxidáveis fundidos (Adaptado de ASTM A 800, 2001).

Este diagrama foi adotado pela norma ASTM e usado na Especificação ASTM A800. Assim como outros diagramas, o diagrama de Schoefer requer que Cr_{eq} e Ni_{eq} sejam calculados, porém de forma muito diferente, apresentados pelas equações a seguir:

$$Cr_{eq} = Cr + 1,5Si + 1,4Mo + Nb - 4,99 \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2.4)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0,5Mn + 26(N - 0,02) + 2,77 \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2.5)$$

Embora seja limitado o uso do diagrama de Schoefer pela composição química, no momento não há outro método prático para a previsão do teor de ferrita em aços inoxidáveis duplex fundidos e o uso deste diagrama tem proporcionado boa precisão nas previsões.

2.5. Precipitações nos aços inoxidáveis duplex em temperaturas entre 300 e 1000 °C.

Além das fases ferrita (α) e austenita (γ), uma variedade de fases secundárias podem se formar nos aços inoxidáveis duplex se submetidos a temperaturas entre 300 a 1000 °C. Como pode ser observado na Figura 2.14, as seguintes fases secundárias podem ser encontradas: Fase sigma (σ), carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, nitreto de cromo (Cr_2N), nitreto de ferro (Fe_4N), fase "chi" (χ), austenita secundária (γ_2), fase R, fase π , fase ε (Cu), fase α' e fase G. A mais importante destas é fase a sigma (σ), devido ao grande teor freqüentemente observado e sua influência nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. Ainda na Figura 2.14 pode ser observada a influência dos elementos de liga nas curvas TTT e a Tabela 2.2, adaptada de Ramirez (1997), descreve todas as fases já observadas em aços inoxidáveis duplex.

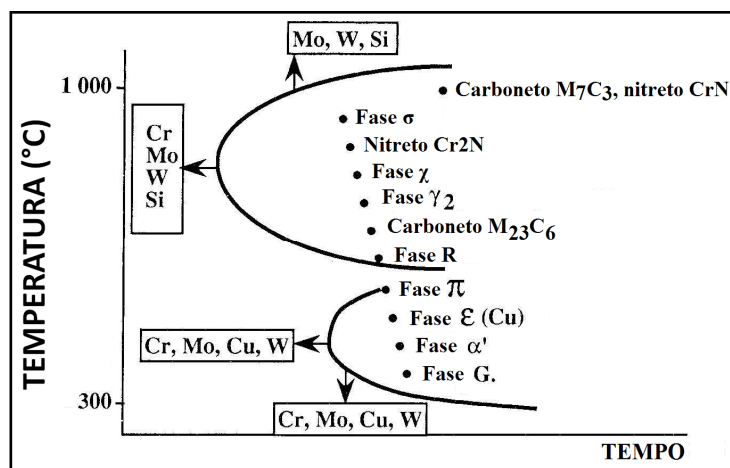


Figura 2.14: Possíveis precipitações nos aços inoxidáveis duplex e influência dos elementos de liga nas curvas TTT (Charles, 1991).

Tabela 2.2: Fases observadas em aços inoxidáveis duplex (Adaptado de RAMIREZ, 1997)

FASE	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETRO DE REDE (Å)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ^(c)				
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita ^(a)	ccc	a=2,86-2,88	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05N
Austenita ^(a)	cfc	a=3,58-3,62	-	55,5	27	10	3,6	0,54N
Austenita secundária ^(a) (γ ₂)	cfc	a=3,539	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19N
Nitreto ^(b) (Cr ₂ N)	hexagonal	a=4,75-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1V N
Nitreto ^(b) (CrN)	cfc	a=4,140	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8Mn N
π ^(b) (Mo ₁₃ Fe ₇ N ₄)	cúbica prim.	a=4,67	500-600	28,4	34,9	2,8	33,9	N
Carboneto ^(b) (M ₂₃ C ₆)	cfc	a=10,56-10,68	550-900	35	60	2	3	C
Carboneto (M ₇ C ₃)	ortorrômbica	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100	-	-	-	-	-
χ (Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅)	ccc	a=8,92 a=8,862-8,878	400-950	48,2	26,7	3,3	21,8	-
σ (FeCr)	tetragonal	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-
ε (Rica em Cu)	cfc	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu
G	cúbica	a=10,9-11,6	300-500	15,8	23	27,3	27,2	6,97Si
α' (α rica em cromo)	ccc	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3Si
R (Fe ₂₈ Cr ₁₃ Mo ₁₂)	trigonal romboédrica	a=9,01 α=74°30'	550-800	44,8	25,6	-	27,8	1,8Co
	hexagonal	a=10,937 c=19,346						
Laves (Fe ₂ Mo)	hexagonal	a=4,73 c=7,72	650-815	-	-	-	-	-

a: As composições são ilustrativas para a liga 25,66%Cr-9,24%Ni-3,8%Mo-0,26%N

b: Medidos apenas elementos metálicos

c: % em massa

2.5.1. Fase sigma (σ)

A fase sigma apresenta elevada dureza (equivalente, em alguns casos, a 940 HV ou 68 HRC) e grande fragilidade. Sua presença é indesejável nos aços duplex por comprometer tanto a resistência à corrosão quanto a tenacidade ao impacto. (Hall, 1966; Barbosa, 1976; Raynor, 1988)

Esta fase é rica em elementos alfacênicos (basicamente cromo, molibdênio e silício), e a formação da mesma nos aços duplex solubilizados se dá basicamente a partir da ferrita. Esta formação é favorecida levando em consideração que, a difusão de elementos alfacênicos, particularmente a do cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (Lagneborg, 1991)

A Figura 2.15 mostra a microestrutura de um aço inoxidável superduplex após ter sido aquecida e mantida por 2 horas a 1000 °C com posterior resfriamento em água e atacada com reagente Beraha II (constituído de uma solução de ácido clorídrico diluído em água em uma razão de 1:5 acrescido de 1 g de metabissulfato de potássio a cada 100 ml da solução). Nota-se claramente a presença de fase sigma (na cor branca).

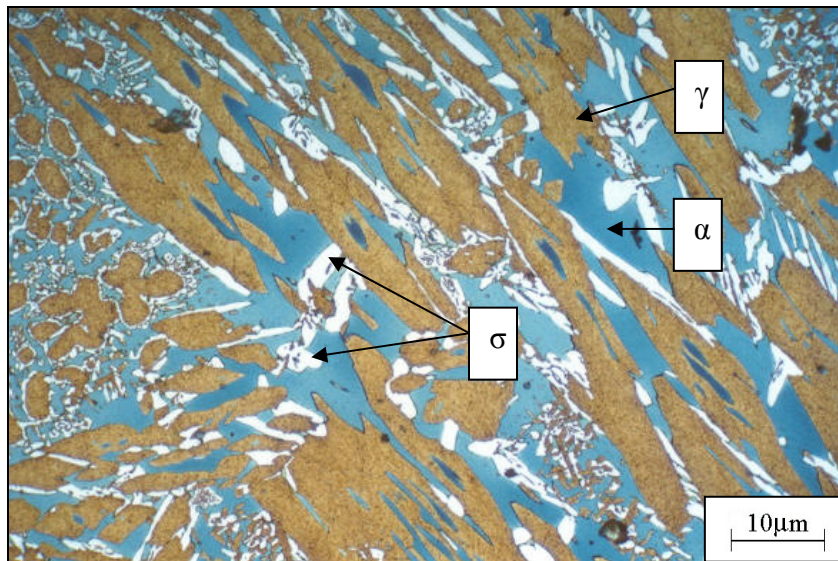


Figura 2.15 - ASTM A890 Gr 6A. Solubilizada 1000°C. Ataque: Beraha II. (Foto cedida pela Sulzer Brasil)

O comprometimento da resistência à corrosão devido a esta fase se deve ao empobrecimento de cromo e molibdênio, ao redor da fase sigma, fazendo com que essa região da matriz fique mais susceptível à corrosão. Quanto às propriedades mecânicas, ela compromete a tenacidade do aço, devido à sua elevada dureza.

À proporção que a porcentagem de fase sigma aumenta, a de ferrita diminui, uma vez que a formação de sigma se dá a partir da ferrita (Figura 2.16).

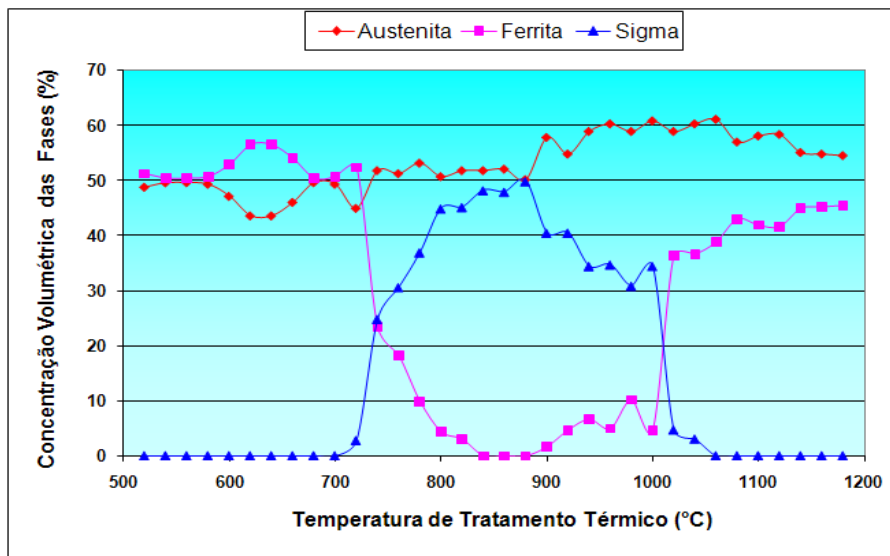


Figura 2.16 – Concentração volumétrica de ferrita e de fase sigma em função da temperatura de tratamento térmico do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).

As Figuras 2.17 e 2.18 mostram os comportamentos da dureza e da energia absorvida no ensaio de impacto em função da temperatura de tratamento térmico. Esses comportamentos estão relacionados com a concentração de fase sigma na microestrutura.

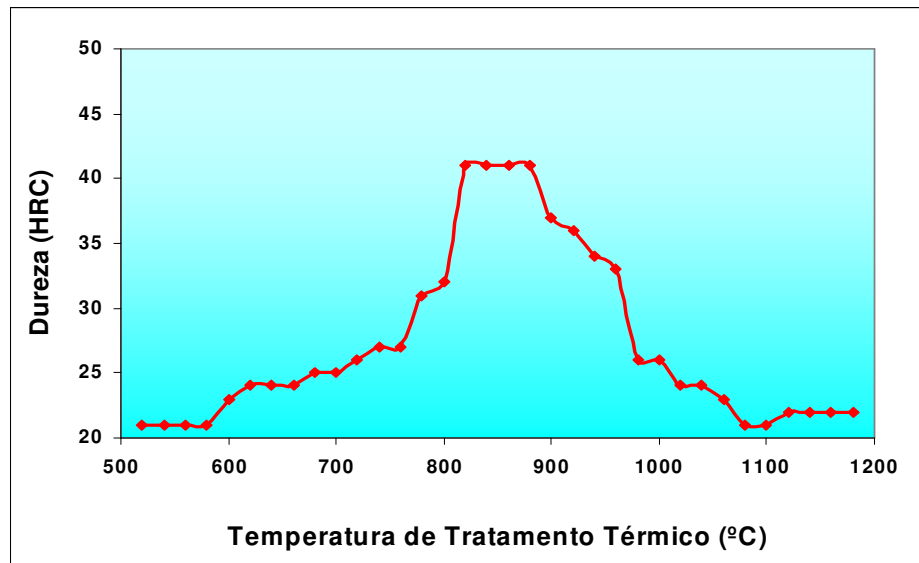


Figura 2.17 – Influência da fase sigma sobre a dureza do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).

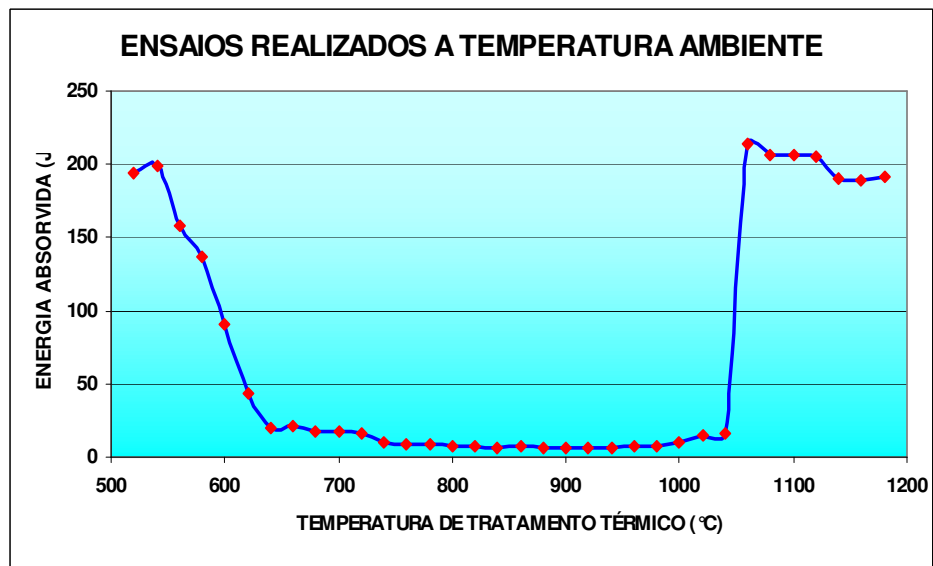


Figura 2.18: Influência da fase sigma sobre a tenacidade do aço inoxidável superduplex ASTM A890 Gr. 6A (Martins, 2006).

2.5.2. Carbonetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)

Os carbonetos do tipo M_7C_3 normalmente precipitam na faixa de temperaturas de 950 a 1050 °C, ao passo que os carbonetos com estequiometria do tipo $M_{23}C_6$ precipitam em temperaturas abaixo de 950 °C. Ambos os tipos de carbonetos precipitam, predominantemente, nas interfaces ferrita/austenita, podendo também aparecer nos contornos de grãos da ferrita. Nos aços inox duplex e superduplex atuais, onde o teor de carbono é extremamente baixo (300 ppm), os carbonetos, de uma maneira geral, não têm um papel tão importante como já tiveram no passado, onde os teores de carbono nos aços inox eram, relativamente, bem maiores (até 1000 ppm).

2.5.3. Nitretos de cromo (CrN e Cr_2N)

Com o aumento do uso do nitrogênio como elemento de liga, aumentou também a precipitação de nitreto do tipo Cr_2N em temperaturas entre 700 e 900 °C . Esses nitretos normalmente precipitam após longos tempos de envelhecimento a 850 °C (Josefsson, 1991). Machado (2000) constatou a presença de Cr_2N após envelhecer um aço inoxidável duplex contendo 0,54%N a 860 °C por 10h.

Estes nitretos também podem se formar durante o resfriamento rápido (em água) a partir de temperaturas elevadas de solubilização (1150 °C), neste caso, a morfologia típica consiste de partículas arredondadas com diâmetros de 200 a 500 Å, precipitadas nos contornos de grão da ferrita. Estes nitretos também podem precipitar intragranularmente na ferrita, na forma de placas finas e morfologias alongadas, logo após o resfriamento em água a partir de 1300 °C.

A probabilidade de precipitação do Cr_2N é maior quanto maior for a temperatura de tratamento térmico de solubilização, devido à solubilidade do nitrogênio na ferrita aumentar com o aumento da temperatura (Josefsson, 1991).

Os nitretos de cromo do tipo Cr_2N apresentam estrutura hexagonal e sua entalpia de formação é similar a do carboneto do tipo M_{23}C_6 ; portanto, eles podem se formar simultaneamente (Charles, 1991).

Os efeitos da precipitação de nitreto de cromo nas propriedades mecânicas e químicas são muito similares àqueles da fase sigma. Tanto a fase sigma quanto o nitreto de cromo coexistem freqüentemente. Algum efeito detrimental sobre a resistência à corrosão é esperado, uma vez que a precipitação de Cr_2N provoca um "empobrecimento" de cromo nos contornos de grãos e no interiores dos grãos de ferrita.

Os nitretos de cromo podem formar-se na Zona Termicamente Afetada (ZTA) durante o processo de soldagem dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. Porém, a soldagem parece favorecer a precipitação dos nitretos cúbicos do tipo CrN , que também prejudicam a resistência à corrosão e a tenacidade ao impacto (Josefsson, 1991).

2.5.4. Fase chi (χ)

Embora não seja tão comum quanto à fase sigma, esta fase é também indesejável, pois produz alta fragilidade no aço. Esta fase pode ser observada em alguns aços inoxidáveis duplex, precipitada normalmente na faixa de temperatura entre 700 e 900 °C.

Esta fase é rica em cromo, assim como a sigma, porém muito mais rica em molibdênio (Lundin, 2005), aproximadamente o dobro segundo RAMIREZ (Ramirez, 1997).

THORVALDSSON (Thorvaldsson, 1985) encontrou uma composição química para a fase χ de, aproximadamente, 50% de ferro, 25% de cromo e 20% de molibdênio (o restante sendo Mn e Ni). Portanto, aços inox duplex com maiores concentrações de molibdênio, apresentam a fase χ

contendo mais cromo e mais molibdênio. Devido ao elevado consumo de molibdênio pela fase "Chi", é de se esperar que a resistência à corrosão do aço seja reduzida de forma considerável, pelo fato de ocorrer um "empobrecimento" desse elemento nas imediações dos precipitados (Josefsson, 1991).

2.5.5. Austenita secundária (γ_2)

É assim denominada porque apresenta a mesma estrutura cristalina da austenita, cúbica de face centrada (Lundin, 2005).

A decomposição da ferrita em austenita pode ocorrer numa ampla faixa de temperaturas. Existem, aparentemente, três mecanismos diferentes pelos quais a austenita pode se formar na matriz ferrítica (Josefsson, 1991):

- Pela reação eutetóide: $\delta \rightleftharpoons \sigma + \gamma_2$.
- Como precipitados de Widmanstätten.
- Em um processo similar ao da martensita.

A reação eutetóide ocorre por uma difusão rápida pelas interfaces δ/γ e freqüentemente resulta num típico produto eutetóide, composto por fase sigma e austenita secundária precipitados nos contornos de grãos da ferrita pré-existente.

Estudos de SOUTHWICK (Southwick, 1980) revelaram que abaixo de 650 °C, a ferrita num aço inoxidável duplex transformou-se em austenita via um mecanismo que mostrou grande similaridade com a formação da martensita. Assim, a austenita precipitou-se isotermicamente e não mostrou diferença na composição quando comparada com a matriz ferrítica, indicando dessa forma que a transformação foi adifusional, com relação aos elementos substitucionais.

Em temperaturas acima de 650 °C, onde a difusão é mais rápida, a austenita formou-se como precipitados de Widmanstätten, com várias morfologias no aço inoxidável duplex. Essa austenita obedece a uma relação de orientação do tipo Kurdjumov-Sachs e também possui um teor de níquel maior que o da matriz ferrítica, indicando que na transformação ocorreu o processo de difusão (Josefsson, 1991).

2.5.6. Fase R

É uma fase intermetálica rica em molibdênio, com estrutura cristalina romboédrica, que precipita rapidamente em temperaturas entre 550 e 650 °C e que pode se transformar em fase sigma se exposta a temperaturas entre 800 a 850 °C em um tempo relativamente pequeno (Lundin, 2005).

Em um aço inox duplex, do tipo 22%Cr, 8%Ni e 3%Mo (% em massa), a fase R apresentou uma composição química aproximadamente de 31%Fe, 25%Cr, 6%Ni, 34%Mo e 4%Si (% em massa), que além de comprometer a resistência à corrosão, diminui a tenacidade ao impacto de forma substancial, por formar precipitados intragranulares e intergranulares (Josefsson, 1991).

2.5.7. Fase Pi (π)

Também conhecidos como nitreto π , eles precipitam nos aços inox duplex intragranularmente se submetidos por mais de 100 horas a uma temperatura em torno de 600 °C e têm uma influência prejudicial na tenacidade ao impacto e na resistência à corrosão, (Lundin, 2005). Esses nitretos contêm aproximadamente 28%Fe, 35%Cr, 3%Ni e 34%Mo (% em massa),

mostrando que a fórmula química para representá-los ($\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$) é apenas uma aproximação grosseira (Josefsson, 1991).

2.5.8. Fase ϵ (Cu)

Partículas de fase ϵ formam-se nos aços inoxidáveis duplex e superduplex que contêm cobre. A precipitação dessas partículas ocorre após exposição destes materiais à temperaturas em torno de 500 °C por 100 horas , devido a supersaturação de cobre na ferrita devido a diminuição da solubilidade em baixas temperaturas (Lundin, 2005).

Ainda existem muitas dúvidas na identificação de partículas ricas em cobre, precipitadas na matriz dos aços inox duplex e superduplex, pois como a austenita, elas possuem uma estrutura CFC e obedecem à relação de Kurdjumov-Sachs. Tais partículas normalmente precipitam num estágio anterior à nucleação da austenita, promovendo um refinamento na microestrutura, porém os efeitos sobre a tenacidade e as propriedades de corrosão nestes aços não são documentadas (Josefsson, 1991).

2.5.9. Fase α'

Esta fase é rica em cromo e precipita na faixa de 300 a 600 °C. Por ser uma fase muito dura, compromete a ductilidade do aço. A precipitação ocorre por decomposição espinodal, mecanismo no qual a ferrita decompõe-se em α' (rica em cromo) e uma fase rica em ferro.

Como esta reação ocorre mais rapidamente a 475 °C, ela é comumente conhecida como "Fragilização a 475°C" (Tayaresa, 2001).

2.5.10. Fase G

Trata-se de uma fase rica em níquel, molibdênio e silício. Pode ser formada em uma faixa de temperatura de 300 a 600 °C. São partículas muito pequenas, da ordem de 1 a 10 nm, ocasionalmente, 50 nm, e precipitam uniformemente nos interiores dos grãos da ferrita, preferencialmente nas discordâncias e nas interfaces α/γ . A formação desta fase é favorecida se o aço for envelhecido a 350 °C por longos períodos de tempo (1000 horas) (Iacoviello, 2005).

2.6. Tratamento térmico

2.6.1. Solubilização

O tratamento térmico de solubilização tem como principal objetivo, dissolver as fases que se formaram durante o processo de solidificação.

O tratamento de solubilização consiste no aquecimento do material em forno até uma temperatura ideal e durante um tempo adequado (estes parâmetros são normalizados), para que ocorra total solubilização dos elementos de liga que durante o resfriamento “agruparam-se” formando fases e carbonetos indesejáveis, seguido de um resfriamento rápido (em água).

Em temperatura ambiente, a mesma estrutura que se encontra estável na temperatura de solubilização torna-se instável devido à redução do limite de solubilidade. Assim, com o resfriamento rápido ocorre uma espécie de “congelamento” da estrutura, e como nesta temperatura a taxa de difusão é muito baixa, o movimento dos átomos torna-se lento, obtendo-se uma estrutura tratada, livre de precipitados, porém, termodinamicamente meta-estável.

A precisão no tempo de solubilização é muito importante, pois se este não for suficiente, não ocorrerá uma solubilização de todos os elementos. Caso o tempo seja ultrapassado os efeitos da corrosão, devido a exposição à alta temperatura, serão maiores e ocorrerá um crescimento maior dos grãos e um gasto desnecessário de energia.

Outro fator muito importante no tratamento térmico de solubilização é a temperatura de solubilização. Quanto maior a temperatura de solubilização, maior será a porcentagem da fase ferrita na microestrutura final, comprometendo a tenacidade e a resistência à corrosão (Charles, 1991).

2.6.1.1. Efeitos da temperatura de tratamento térmico de solubilização

Uma temperatura máxima de solubilização deve ser especificada, porque altas temperaturas resultam no aumento da fase ferrítica (Lundin, 2005). Alto teor de ferrita não é o único efeito da alta temperatura de solubilização. Essas altas temperaturas também podem:

- Diminuir o coeficiente de partição. Isto torna os aços inoxidáveis duplex menos suscetíveis às transformações intermetálicas, porém mais sensíveis à formação de austenita secundária e Cr_2N (Lundin, 2005).
- Diminuir o teor de cromo e aumentar o teor de níquel na ferrita, como mostra a Figura 2.19. Conseqüentemente, este efeito reduz drasticamente a formação de fase sigma (Lundin, 2005).
- Modificar a morfologia da austenita e da ferrita. Estudos indicaram que a morfologia da austenita mudou de uma rede descontínua em forma de ilhas isoladas para uma morfologia delineando os contornos dos antigos grãos da ferrita. Os contornos de grãos também se tornaram mais arredondados que sua anterior forma irregular com o aumento da temperatura de solubilização. Um aumento no tamanho de grão também é observado com o aumento na temperatura de solubilização (Lundin, 2005).

Temperaturas de solubilização devem ser escolhidas em função de uma composição química específica, em vez de se adotar a mínima temperatura requerida por norma. Altas temperaturas de solubilização são requeridas para dissolver a fase sigma e obter o teor de ferrita requerido, mas a temperatura deve ser controlada para não elevar o teor de ferrita a um nível anormalmente elevado, reduzindo a resistência ao impacto, a ductilidade e a resistência à corrosão (Lundin, 2005).

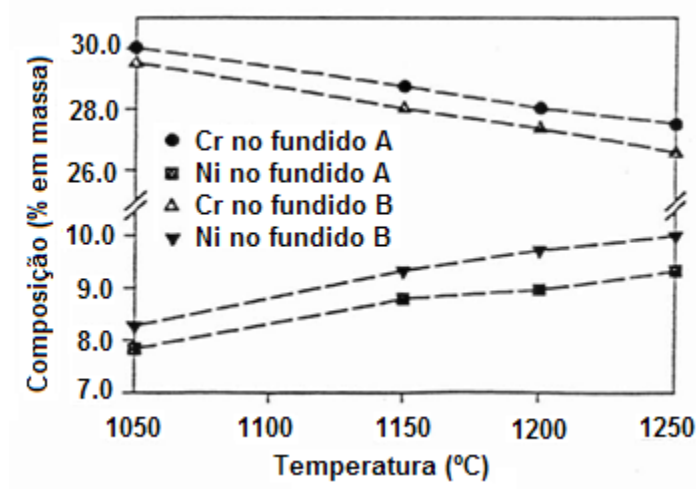


Figura 2.19: Variação dos teores de cromo e níquel na ferrita em função da temperatura de solubilização onde A e B são diferentes aços inoxidáveis duplex (Lundin, 2005).

2.6.2. Envelhecimento

A etapa de precipitação visa promover, a partir da solução sólida supersaturada, a formação da segunda fase na forma de partículas finas, dispersas homogeneamente nos interiores dos grãos cristalinos. Por isso, deve-se escolher uma temperatura em que a velocidade de nucleação seja maior que a velocidade de crescimento, e que seja baixa o suficiente para dificultar a difusão de longo alcance, impossibilitando assim a difusão de átomos de soluto para os contornos de grãos. Como esta temperatura é relativamente baixa a difusão é lenta e, conseqüentemente, o processo é

demorado. Devido a essa forte dependência com o tempo, o endurecimento por precipitação é também designado como envelhecimento.

Uma vez obtidos, os precipitados otimizados de segunda fase com dispersão e tamanhos adequados, que oferecem melhores propriedades, devem ser resfriadas rapidamente para se evitar o crescimento excessivo dos mesmos, o que prejudicam assim suas novas propriedades conquistadas. Este processo pode ser melhor entendido consultando o ANEXO A.

Ligas contendo cobre e molibdênio se submetidas a tratamento térmico em temperaturas entre 400 e 500 °C, podem ocasionar endurecimento sem afetar a resistência à corrosão e sem causar fragilização (Charles, 1991).

CHARLES (Charles, 1991) comprovou a formação de fase ϵ (rica em cobre) a partir de envelhecimento a 500 °C por 100 horas e também a 600 °C por 1h, porém constatou em ambos os casos a presença de $M_{23}C_6$ e Cr_2N , o que levanta suspeita quanto a sua colocação sobre o envelhecimento não prejudicar a resistência à corrosão e não causar fragilização.

Embora alguns autores tenham estudado a precipitação da fase ϵ , não há estudos que relacionam esta precipitação com o endurecimento e com a resistência à corrosão.

2.7. Temperatura de transição dútil-frágil

Diversos ensaios tecnológicos foram desenvolvidos para determinar a transição da fratura frágil para a dútil e vice-versa dos aços. Um desses, contudo, se destaca por sua simplicidade e aceitação quase universal. Trata-se do ensaio de impacto Charpy com corpo-de-prova dotado de entalhe em “V”.

O ensaio de impacto é um método simples de acompanhar a mudança do tipo de fratura de um aço em função da temperatura. Uma curva típica que mostra a transição do comportamento dútil para frágil é dada na Figura 2.20.

Se as superfícies de fratura do corpo-de-prova de impacto forem examinadas, geralmente observa-se que há uma correlação razoável entre a fração da seção transversal de maneira dúctil e a energia gasta para romper a amostra. Assim, a mudança de comportamento dúctil para frágil também pode ser seguida pelo exame das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados.

Amostras totalmente dúcteis apresentam superfícies fibrosas, enquanto que as frágeis possuem superfícies que contêm um arranjo irregular de pequenas facetas brilhantes. Nas amostras onde a fratura é parcialmente dúctil e parcialmente frágil, a área brilhante, ou frágil, se encontra no centro da seção transversal.

Além disso, observa-se que as amostras totalmente dúcteis apresentam uma grande deformação plástica ocorrida durante a fratura, enquanto que nas amostras totalmente frágeis, a fratura é quase um quadrado perfeito, indicando que neste caso a fratura ocorreu com deformação plástica desprezível.

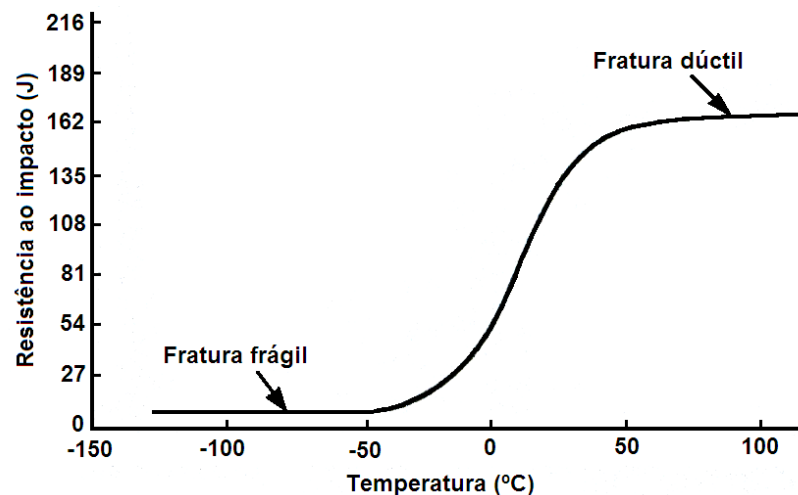


Figura 2.20 - Curva representativa da transição de fratura dúctil para frágil de um corpo-de-prova (Adaptado de Reed-Hill, 1982).

O ensaio de impacto Charpy tem sido amplamente usado para se medir o efeito de algumas variáveis na transição dúctil-frágil. Não há uma temperatura determinada na qual um metal ferroso se torna bruscamente frágil, mas a transição ocorre dentro de uma faixa de temperatura. Todavia, por conveniência, é comum utilizar o termo temperatura de transição de um metal.

Este termo, contudo, necessita de uma definição cuidadosa, havendo diversos modos de expressá-lo. Um deles é tomar a temperatura onde a superfície de fratura se apresenta metade frágil e metade dúctil. Um segundo modo de definir a temperatura de transição utiliza o critério da energia média, isto é, a temperatura na qual a energia absorvida cai para a metade da diferença entre a energia necessária para a fratura completamente dúctil e fratura completamente frágil da amostra. A temperatura na qual um corpo de prova Charpy rompe com uma energia fixa de 27 J, é também largamente empregada como temperatura de transição. Os dois últimos critérios são ilustrados na Figura 2.21 esquematicamente para metais que apresentam este comportamento.

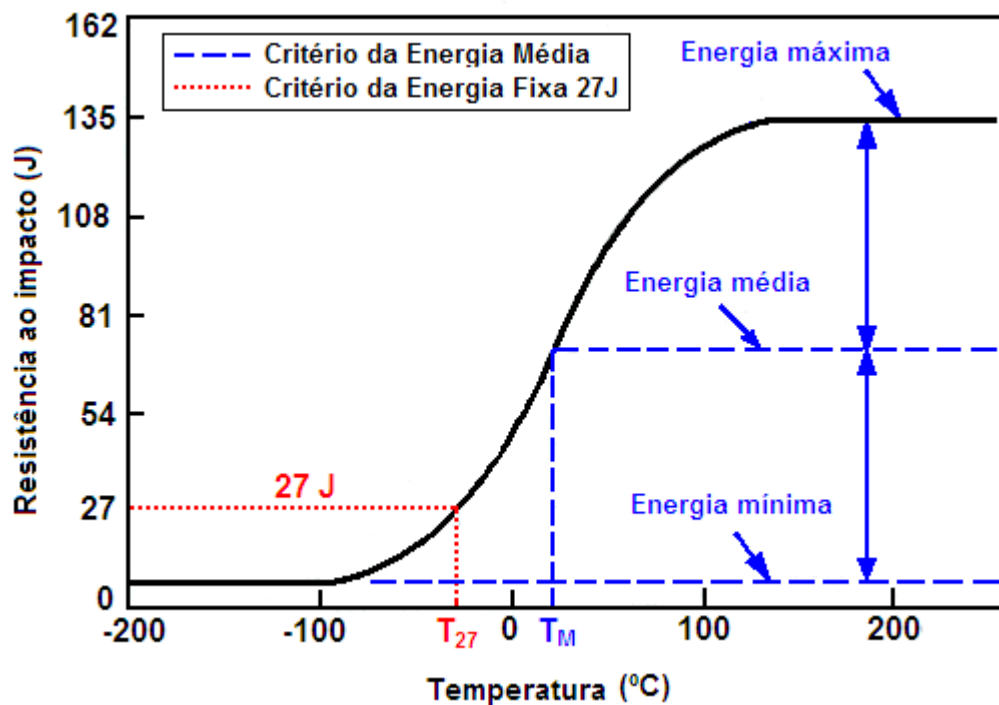


Figura 2.21: Duas maneiras de obter a temperatura de transição em metais que apresentam este comportamento. T_{27} é a temperatura usando o critério “27J”, enquanto que T_M utiliza critério de energia média. (Adaptado de Reed-Hill,1982).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Figura 3.1 ilustra as etapas seguidas para o desenvolvimento do trabalho proposto. As amostras foram obtidas por processo de fundição estática em moldes de areia com resina cura a frio, na unidade de fundição da Sulzer Brasil localizada na cidade de Jundiaí, SP.

O laboratório metalúrgico é equipado com espectômetro de emissão ótica, equipamentos para ensaios de tração, dureza e de impacto Charpy, além de microscópio ótico com aumento de até 1000 vezes, lixadeira manual e politriz para preparação de amostras.

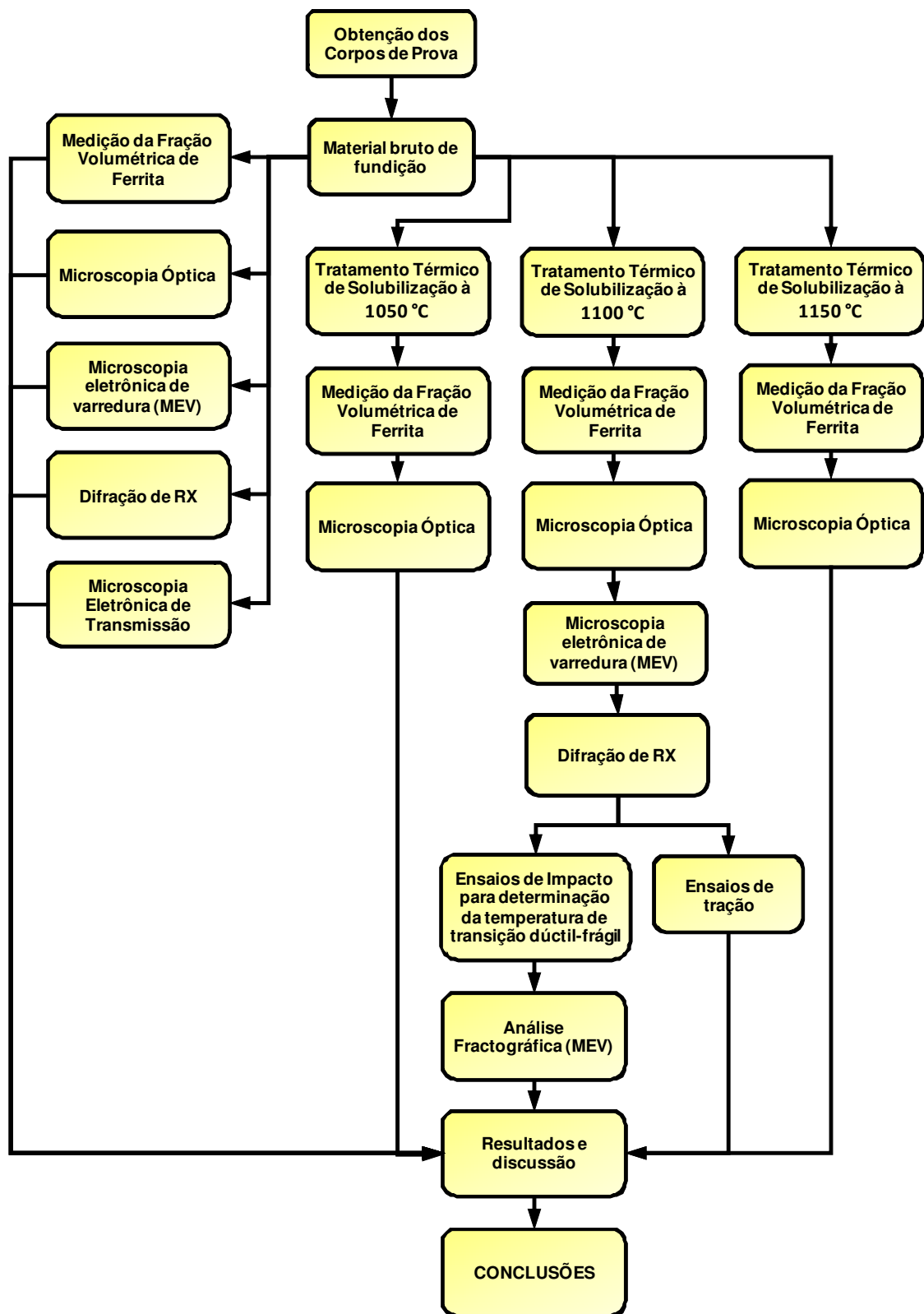


Figura 3.1: Fluxograma das atividades desenvolvidas

3.1. Projeto de fundição e simulação

O projeto de fundição foi elaborado em 3D com o auxílio do software Autodesk Inventor 2010 e posteriormente simulado o vazamento e a solidificação da fundição no software MAGMASoft V4.

Neste projeto de fundição foram adicionados filtros cerâmicos nos canais a fim de se reduzir ao mínimo o número de inclusões não metálicas nos corpos de prova e também controlar o fluxo durante o enchimento, de forma que se torne o menos turbulento possível (Figura 3.2).

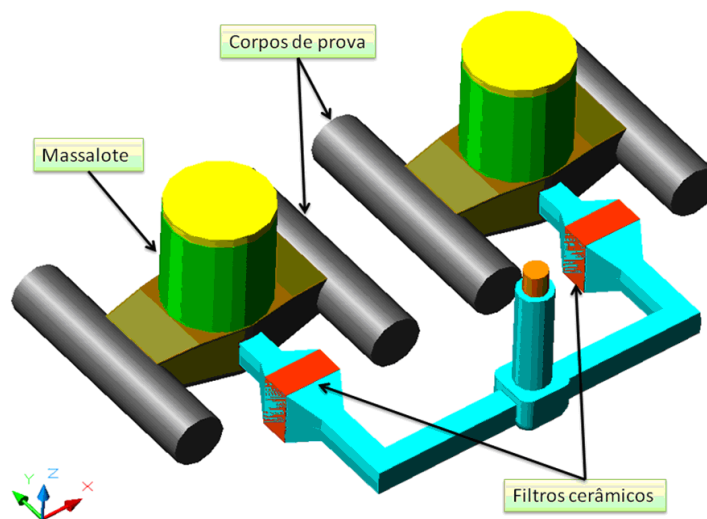


Figura 3.2: Projeto de fundição dos corpos de prova com filtros cerâmico nos canais.

A simulação da solidificação é de extrema importância quando se trata de aços inoxidáveis duplex, pois estes precipitam muitas fases indesejáveis durante a solidificação. Com isso, pode-se prever o instante aproximado da completa solidificação da peça (Figura 3.3) permitindo assim que o molde possa ser aberto e resfriado de forma mais rápida que o normal e evitando-se a faixa de temperatura crítica de precipitação nestes aços (600 a 1000 °C).

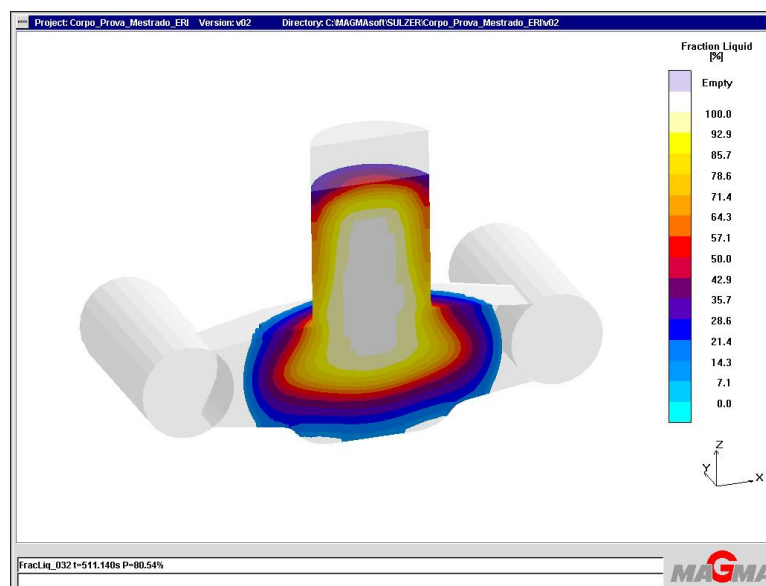


Figura 3.3: Instante da solidificação completa dos corpos de prova obtido através da simulação com software MAGMASoft.

3.2. Material

Com base no projeto de fundição, foram construídos os modelos em madeira e os moldes em areia de sílica aglomerada com resina fenólica-uretânica. O metal foi fundido em forno a indução com degaseificação à vácuo, com frequência de rede (60 Hz) e potência máxima de 400 kW em cadinho revestido com material refratário a base de óxido de magnésio. Os corpos de prova, com diâmetro de 30 mm e comprimento de 200 mm, foram vazados a uma temperatura de 1550 °C.

3.3. Análise química

As análises químicas foram realizadas com amostras sólidas em espectrômetro de emissão ótica, marca ARL 3460 Metals Analyzer, localizado no Laboratório Metalúrgico da Sulzer Brasil S.A. Conforme a metodologia para ensaio de análise química desse laboratório, foram realizadas três análises e definida a média, que foi considerada como composição final das ligas.

3.4. Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos de solubilização foram executados no laboratório de metalurgia da Sulzer Brasil S.A. em um forno elétrico de marca BRASIMET, do tipo câmara, modelo K –150, com capacidade de atingir temperaturas de até 1300 °C.

Foram realizados em três patamares diferentes, 1050, 1100 e 1150 °C, com o intuito de se analisar a influência da temperatura de solubilização sobre a fração volumétrica das fases.

As amostras foram carregadas no forno já aquecido na temperatura de patamar e mantidas por 2 horas, seguido de um resfriamento rápido em água.

3.5. Análise microestrutural

Amostras de 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, foram preparadas com lixamento em granas 120, 180, 320, 400, 600, 1000 e polimento em abrasivo de pasta diamantada de 2 a 4 µm e 0 a 1 µm.

O ataque químico foi realizado eletroliticamente em uma máquina STRUERS ELECTRO POL-5, com ácido oxálico 10%, potencial de 2 volts e tempo de, aproximadamente, 50 segundos.

3.5.1. Microscopia óptica

Utilizou-se um microscópio Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT, equipado com o software Axio Vision 4.7.2 e capacidade de aumento de até 1000x.

3.5.2. Fração volumétrica de ferrita

As frações volumétricas de ferrita foram obtidas por metalografia quantitativa (contagem em rede de pontos conforme ASTM E-562) e também por aparelho de medição em ferritoscópio modelo MP30 da Fischer pertencente à Sulzer Brasil S.A.

No caso do aço CD4MCu na condição bruto de fundição, a quantificação das fases tornou-se impossível, uma vez que a austenita apresentava-se na forma de agulhas muito finas, fazendo com que o ponto de intersecção da rede não coincidisse com essa fase no aumento recomendado pela norma.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Tanto a análise microestrutural como a fractográfica, foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no Centro de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais

(CCDM) através de um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Stereoscan 440, com resolução de 4,5 nm a 30 kV.

3.5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nas análises foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS) modelo TEM JEM-2100 HTP (TEM-MS) LaB6-200 kV, resolução de 0,25 nm, 40 graus de inclinação, TEM/STEM Multi Scan Gatan 782 CCD ES500 W para aquisição de imagens de baixa amplificação e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) Câmera CCD MSC 794 1024 x1024 pixels para HRTEM Detector de EDS Thermo Noran.

Para a preparação de amostras, o procedimento adotado foi o de cortar usando disco de corte diamantado uma chapa de aproximadamente 500µm de espessura, seguido de um polimento fino até uma espessura entre 125-150µm, para que pudesse ser feito o “disc punching” que é a obtenção de um disco de Ø 3mm por meio de uma estampagem. Este disco é colado por aquecimento a um “stub” (cilindro) de alumínio utilizando-se a placa de aquecimento. O “stub” com a amostra é acoplado ao “disc grinder” simplesmente pelo encaixe na base do suporte para lixamento e polimento. A amostra deve ser lixada até a grana #2000 e posteriormente polida com suspensão de alumina (Al_2O_3) de 1µm em uma das faces até a espessura de aproximadamente 80µm.

A amostra permanece colada ao “stub” para a etapa subsequente, o “dimpling”. A espessura da amostra deve ser controlada com o auxílio do microscópio óptico (MO) e da medida de espessura por meio do micrômetro digital acoplado a ele. A última etapa para obter área fina na amostra (Figura 3.4) é o polimento iônico através do PIPS (Precision Ion Polishing System).

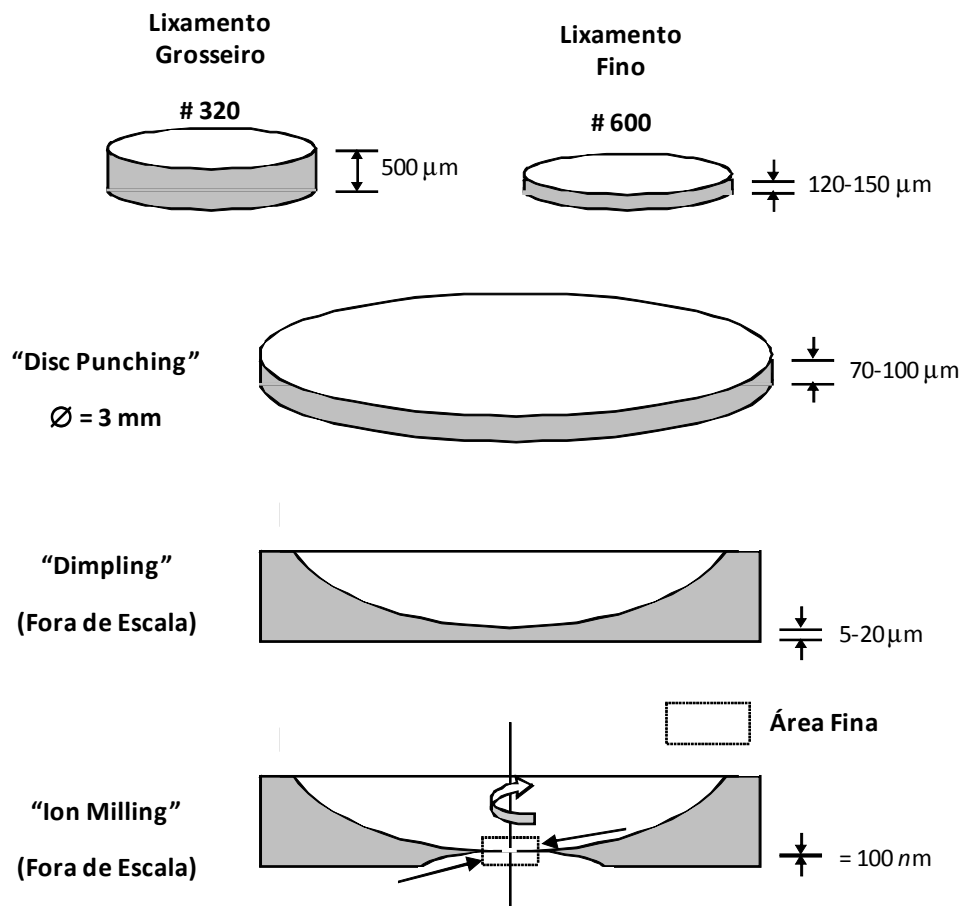


Figura 3.4: O procedimento usual para a preparação da lâmina fina para MET. (Imagem cedida pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS).

3.5.5. Difratometria (difração de raios-X)

Foram usadas amostras de 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria $1\ \mu\text{m}$. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se o equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU200B e câmara multipurposer, utilizando a radiação do cobre $K\alpha_1$ com comprimento de onda $1,54056\ \text{\AA}$. Os resultados foram comparados com as fichas padrão de cada

estrutura, com base no banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.6. Ensaio de impacto (Charpy)

Para a realização do ensaio de impacto (Charpy) foi utilizado equipamento OTTO WOLPERT e a metodologia descrita na norma ASTM A 370 (1997). Os corpos de prova foram usinados na geometria exigida, com entalhe em V, conforme ASTM A 370 – item 19, fig. 11 (Figura 3.5). Foram realizados ensaios nos dois aços, CD4MCu e CD4MCuN, em temperaturas de -195 à 120 °C, com intervalo de 20°C, com a finalidade de se obter a curva de transição dúctil-frágil.

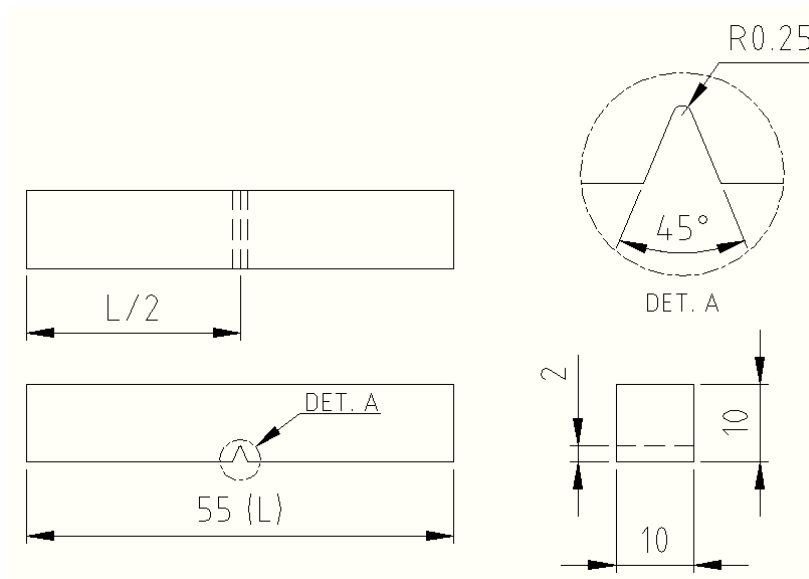


Figura 3.5: Corpo de prova para ensaio de impacto Charpy. (Adaptado de ASTM A 370).

3.7. Ensaio de tração

As dimensões dos corpos de prova seguiram a norma ASTM A 370 – FIG. 4 – Standard Specimen (Figura 3.6). Foram realizados ensaios de tração à temperatura ambiente, na condição solubilizada. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios universais Tinius Olsen, modelo Super S com capacidade para 30 toneladas e software Navigator integrado pertencente à Sulzer Brasil S.A.

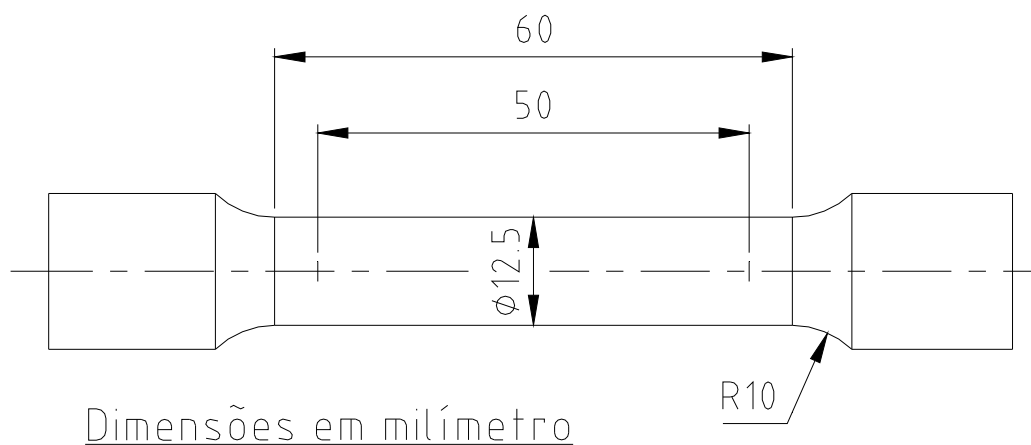


Figura 3.6: Corpo de prova de ensaios de tração. (Adaptado de ASTM A 370).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise química

As composições químicas dos aços estudados, bem como os valores exigidos pela norma ASTM para os aços inoxidáveis duplex são apresentadas na Tabela 4.1. Pode-se notar que os dois aços apresentam composições dentro das faixas especificadas e que são muito próximas uma da outra, diferenciando-se apenas pela presença do nitrogênio no aço grau CD4MCuN, da referida norma.

Tabela 4.1: Análise química via espectrometria de emissão óptica (% em massa).

Aços	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	Cu	N
CD4MCu Norma ASTM	0,04 max	24,5 – 26,5	4,75 – 6,00	1,00 max	1,00 max	1,75 – 2,25	0,04 max	0,04 max	2,75 – 3,25	-
CD4MCu Estudado	0,03	25,5	5,57	0,73	0,86	1,99	0,004	0,02	3,02	0,03
CD4MCuN Norma ASTM	0,04 max	24,5 – 26,5	4,75 – 6,00	1,00 max	1,00 max	1,75 – 2,25	0,04 max	0,04 max	2,75 – 3,25	0,10 – 0,25
CD4MCuN Estudado	0,03	25,5	5,58	0,71	0,83	2,08	0,004	0,02	2,96	0,18

Em posse da composição química, traçando os teores de cromo e níquel sobre uma secção à 1300 °C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (Figura 4.1), observa-se que estes aços solidificaram-se totalmente no campo ferrítico. O campo hachurado indica a faixa compreendida pelos aços inoxidáveis duplex.

Para uso do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, foi considerado como teor de níquel a soma de Ni+Mn+Cu+N+C, pois estes outros elementos têm o mesmo efeito austenitizante que o níquel,

bem como ao teor de cromo foi somado Cr+Mo, devido ao mesmo comportamento quanto à tendência em formar ferrita.

Como a diferença na composição química dos dois aços estudados é apenas o nitrogênio, a localização dos mesmos no diagrama praticamente se sobrepõe.

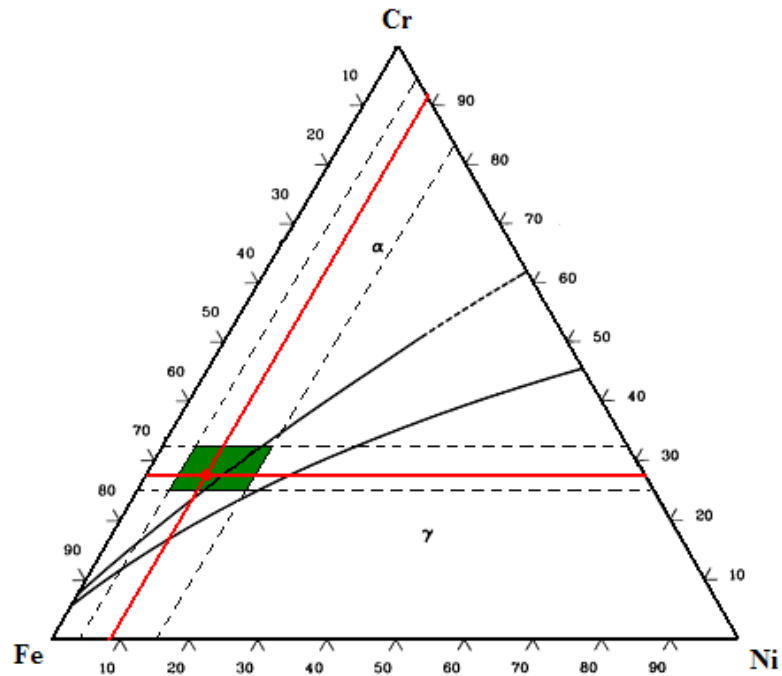


Figura 4.1: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1300 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

Observando a Figura 4.2 nota-se que a 1000 °C, a microestrutura é composta por ferrita e austenita, o que pode ser explicado pela formação de austenita a partir da ferrita no estado sólido. Na sequência das Figuras 4.3 à 4.5 outras fases podem se formar caso haja tempo suficiente para tal, sendo elas σ (sigma) e α' (ferrita rica em cromo).

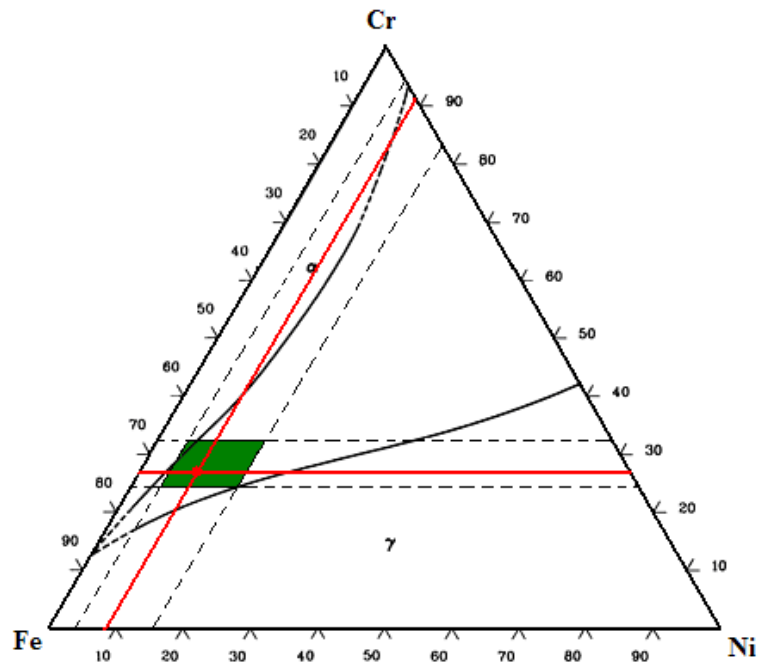


Figura 4.2: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1000 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

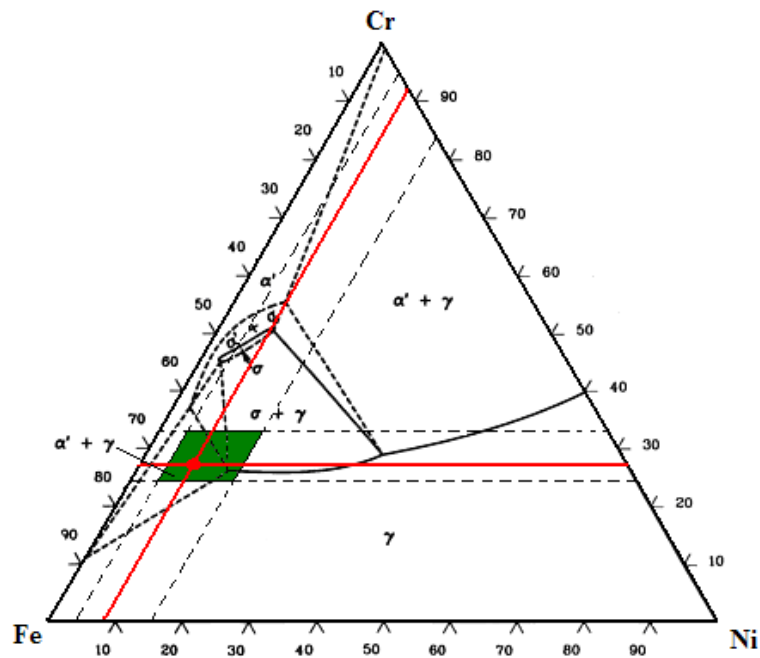


Figura 4.3: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 900 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

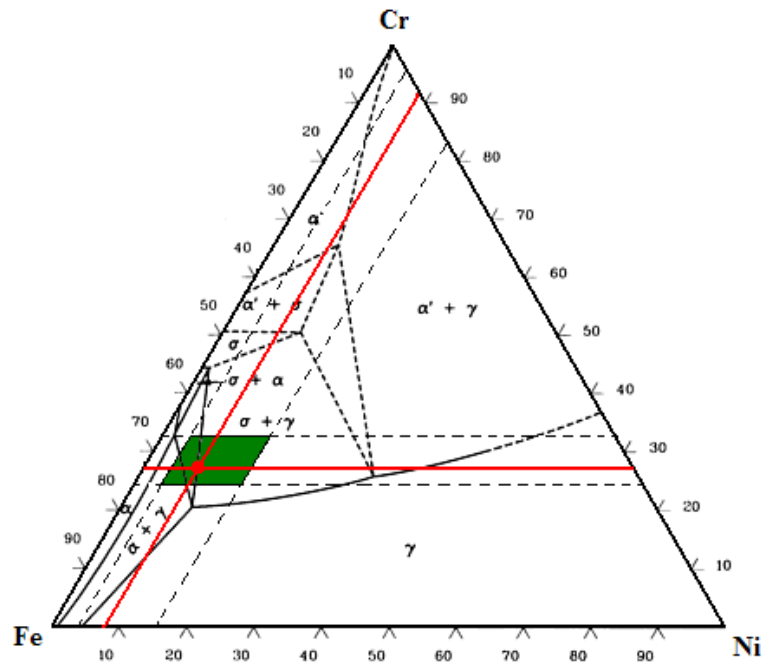


Figura 4.4: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

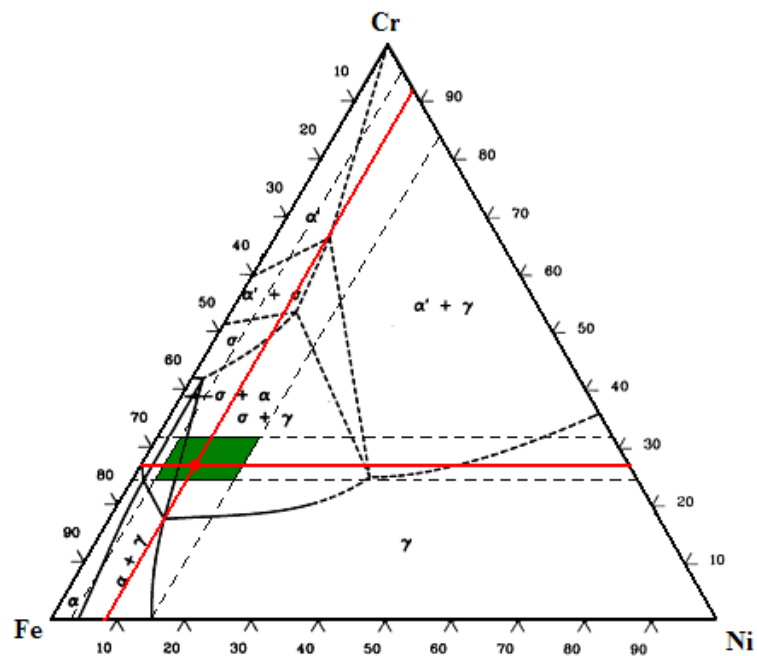


Figura 4.5: Localização das ligas estudadas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 650 °C (Adaptado de Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

A seqüência de solidificação dos aços inoxidáveis duplex CD4MCu e CD4MCuN a partir de 1300 °C seria, pelo diagrama do Metals Handbook, conforme descrito na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Seqüência de solidificação dos aços CD4MCu e CD4MCuN segundo diagrama do Metals Handbook.

Temperatura (°C)	CD4MC	CD4MCu
1300	α	α
1000	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$
900	$\alpha' + \gamma$	$\alpha' + \gamma$
800	$\alpha + \sigma + \gamma$	$\alpha + \sigma + \gamma$
650	$\sigma + \gamma$	$\sigma + \gamma$

4.2. Previsão da fração volumétrica de ferrita

Baseando-se na norma ASTM A800/A800M, através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} (Equação 4.1) e do Diagrama de Schoefer, pode-se prever a fração volumétrica de ferrita na microestrutura final a partir da composição química.

$$\frac{Cr_{eq}}{Ni_{eq}} = \frac{Cr(\%) + 1,5Si(\%) + 1,4Mo(\%) + Cb(\%) - 4,99}{Ni(\%) + 30C(\%) + 0,5Mn(\%) + 26(N - 0,02\%) + 2,77} \quad (4.1)$$

Calculando a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} dos aços estudados, de acordo com Equação 4.1, o resultado para o CD4MCu é de 2,49 e para o CD4MCuN 1,79.

Para o aço CD4MCu, devido a ausência do nitrogênio, a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} apresenta um valor acima de 2,2 o que impossibilita prever a porcentagem das fases através do diagrama de Schoefer (Figura 4.6). Neste caso pode-se esperar um teor de ferrita acima de 70%.

Já para o CD4MCuN, com o valor da relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,79$ e com o auxílio do diagrama de Schoefer (Figura 4.6), pode-se prever o teor de ferrita em torno de 56%, porém podendo variar de 42 a 67%, aproximadamente.

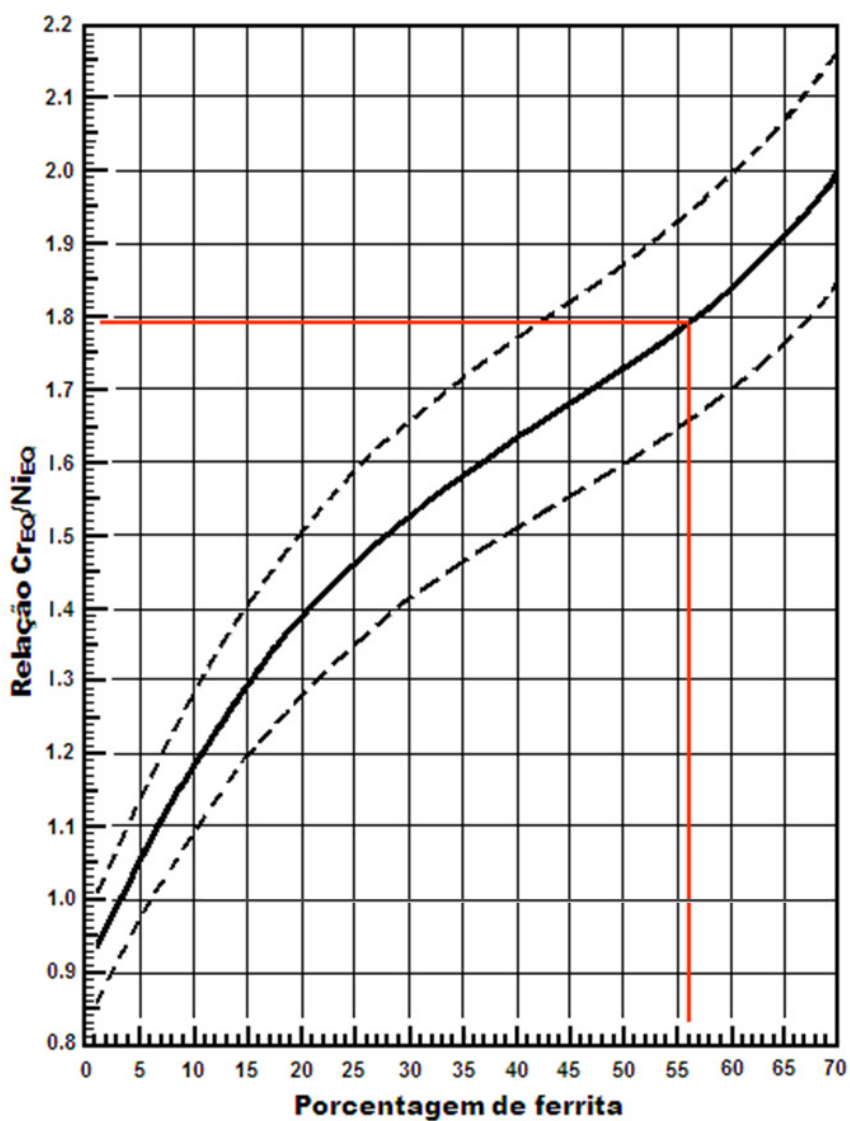


Figura 4.6: Diagrama de Schoefer para previsão de porcentagem de ferrita (Adaptado da ASTM A 800).

4.3. Cálculo de PREN

Além da proporção entre as fases na microestrutura, com os valores das composições químicas é possível calcular a resistência equivalente à corrosão por pite, conceito teórico que classifica os aços inoxidáveis em duplex e super duplex, por meio da Equação 4.2 extraída da norma ASTM A890/890M, como se segue:

$$PRE_N = Cr + 3,3\% Mo + 16 \% N \quad (4.2)$$

- *CD4MCu (ASTM A890 Grau 1A)*

$$\begin{aligned} PREN &= 25,5 + 3,3(1,99) + 16(0,03) \\ PREN &= 32,55 \end{aligned}$$

- *CD4MCuN (ASTM A890 Grau 1B)*

$$\begin{aligned} PREN &= 25,5 + 3,3(2,08) + 16(0,18) \\ PREN &= 35,25 \end{aligned}$$

De acordo com a norma ASTM A890/A890M, aços inoxidáveis com PREN acima de 40 são considerados super duplex e são destinados a aplicações mais severas do ponto de vista químico.

No presente caso trata-se de aços inoxidáveis duplex, porém o CD4MCuN apresenta uma maior resistência a corrosão por pite em comparação com o CD4MCu.

4.4. Fração volumétrica de ferrita

As Tabelas 4.3 à 4.5 apresentam os valores médios das frações volumétricas de ferrita a partir de 20 medições, tanto por metalografia ótica quantitativa quanto por ferritoscópio.

Tabela 4.3: Fração volumétrica de ferrita nos aços no estado bruto de fundição.

CD4MCu		CD4MCuN		
<i>Medição</i>	<i>Ferritoscópio (% ferrita)</i>	<i>Medição</i>	<i>Microscopia Ótica (% ferrita)</i>	<i>Ferritoscópio (% ferrita)</i>
1	64,0	1	44,6	44,9
2	60,6	2	43,8	44,7
3	61,8	3	42,1	42,9
4	62,6	4	43,0	45,2
5	62,6	5	47,1	46,0
6	60,7	6	46,3	43,3
7	60,8	7	43,0	44,6
8	61,8	8	43,0	45,3
9	60,7	9	44,6	47,8
10	60,5	10	41,3	45,6
11	62,8	11	43,8	46,4
12	61,0	12	45,5	45,3
13	64,6	13	46,3	45,0
14	63,5	14	44,6	44,8
15	63,1	15	43,0	46,2
16	63,3	16	47,9	44,1
17	63,8	17	41,3	44,6
18	63,5	18	43,0	47,0
19	62,6	19	44,6	45,3
20	63,0	20	45,5	45,5
<i>Média</i>	62,4	<i>Média</i>	44,2	45,2
<i>Mínimo</i>	60,5	<i>Mínimo</i>	41,3	42,9
<i>Máximo</i>	64,6	<i>Máximo</i>	47,9	47,8
<i>Desvio Padrão</i>	1,3	<i>Desvio Padrão</i>	1,8	1,1

Tabela 4.4: Fração volumétrica de ferrita no aço CD4MCu solubilizado.

CD4MCu						
Medição	1050 °C		1100 °C		1150 °C	
	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)
1	77,7	81,7	81,8	83,0	81,8	88,5
2	79,3	79,8	83,5	84,6	83,5	87,4
3	80,2	71,3	80,2	75,7	84,3	83,3
4	77,7	76,3	81,8	81,4	81,8	86,7
5	80,2	76,1	79,3	83,1	79,3	77,0
6	78,5	78,1	81,0	79,7	81,0	82,1
7	76,9	80,2	82,6	82,5	85,1	77,6
8	80,2	76,0	81,0	79,3	81,0	76,9
9	77,7	74,9	80,2	82,1	80,2	83,7
10	81,0	74,1	80,2	84,1	80,2	87,4
11	79,3	83,5	78,5	78,3	78,5	79,3
12	76,0	74,0	77,7	84,2	84,3	76,7
13	80,2	78,7	84,3	83,2	86,5	86,2
14	79,3	77,9	81,8	82,0	81,8	85,5
15	76,9	80,5	80,2	80,9	80,2	80,4
16	78,5	74,4	83,5	83,0	83,5	72,0
17	77,7	75,3	77,7	80,1	77,7	83,2
18	79,3	76,2	79,3	86,1	79,3	83,1
19	76,9	82,7	80,2	80,3	80,2	82,9
20	80,2	72,8	81,8	78,5	81,8	83,9
<i>Média</i>	78,7	77,2	80,8	81,6	81,6	82,2
<i>Mínimo</i>	76,0	71,3	77,7	75,7	77,7	72,0
<i>Máximo</i>	81,0	83,5	84,3	86,1	86,5	88,5
<i>Desvio Padrão</i>	1,4	3,4	1,8	2,5	2,3	4,4

Tabela 4.5: Fração volumétrica de ferrita no aço CD4MCuN solubilizado.

CD4MCuN						
Medição	1050 °C		1100 °C		1150 °C	
	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)	<i>Microscopia Ótica</i> (% ferrita)	<i>Feritoscópio</i> (% ferrita)
1	50,4	55,1	50,4	51,8	53,7	56,3
2	52,1	54,1	56,2	56,7	54,5	57,2
3	49,6	52,7	52,1	57,2	56,2	56,5
4	51,2	51,1	53,7	52,8	52,9	57,0
5	48,8	55,1	51,2	55,6	53,7	52,8
6	52,1	50,2	56,2	54,1	57,0	55,0
7	50,4	55,6	56,2	51,9	52,1	54,4
8	53,7	50,1	54,5	51,7	52,9	53,4
9	51,2	50,3	52,9	53,5	57,0	55,1
10	49,6	52,6	52,9	52,5	56,2	55,9
11	52,9	55,1	56,2	55,7	56,2	53,9
12	50,4	52,3	55,4	50,6	54,5	56,3
13	52,1	53,8	52,1	53,0	53,7	52,5
14	53,7	49,9	51,2	55,4	55,4	55,9
15	50,4	51,1	52,9	53,6	55,4	59,3
16	51,2	52,7	53,7	54,4	57,0	53,5
17	53,7	50,7	52,1	53,3	57,9	53,9
18	49,6	45,5	52,1	55,1	56,2	52,7
19	52,9	51,0	54,5	53,7	55,4	57,1
20	51,2	44,9	55,4	55,1	53,7	55,8
<i>Média</i>	51,4	51,7	53,6	53,9	55,1	55,2
<i>Mínimo</i>	48,8	44,9	50,4	50,6	52,1	52,5
<i>Máximo</i>	53,7	55,6	56,2	57,2	57,9	59,3
<i>Desvio Padrão</i>	1,5	2,9	1,9	1,8	1,6	1,8

Ao se observar a Tabela 4.6, nota-se que não há grande variação entre a contagem por microscopia ótica quantitativa e pelo ferritoscópio, onde a maior diferença detectada foi de, aproximadamente, 2%. Portanto, os valores obtidos no ferritoscópio podem ser considerados confiáveis.

Tabela 4.6: Variação entre as determinações da fração volumétrica de ferrita por microscopia ótica e por ferritoscópio, onde: Variação = $[(\text{Medido no ferritoscópio} / \text{Medido por microscopia ótica}) - 1] \cdot 100$

	Bruto		Solub. à 1050 °C		Solub. à 1100 °C		Solub. à 1150 °C	
	<i>Microscopia Ótica</i>	<i>Ferritoscópio</i>	<i>Microscopia Ótica</i>	<i>Ferritoscópio</i>	<i>Microscopia Ótica</i>	<i>Ferritoscópio</i>	<i>Microscopia Ótica</i>	<i>Ferritoscópio</i>
CD4MCu	-	62,4	78,7	77,2	80,8	81,6	81,6	82,2
Variação (%)	-		-2%		1%		0,7%	
CD4MCuN	44,2	45,2	51,4	51,7	53,6	53,9	55,1	55,2
Variação (%)	2,3%		0,6%		0,6%		0,2%	

A Tabela 4.7 apresenta a fração volumétrica de ferrita prevista pelo diagrama de Schoefer e os valores medidos pelo ferritoscópio nas três temperaturas de solubilização. Observa-se que no aço CD4MCu, como previsto, o teor de ferrita está acima de 70% e para o CD4MCuN a variação máxima é de apenas 7%, dentro da faixa de variação prevista pelo Diagrama de Schoefer, de 42 a 67%.

Tabela 4.7: Variação entre previsão de fração volumétrica de ferrita e o valor obtido no ferritoscópio na condição solubilizado nas 3 temperaturas empregadas (em porcentagem), onde: Variação = $[(\text{Medição na condição solubilizado} / \text{Previsto}) - 1] \cdot 100$

	Previsto	Solub. à 1050 °C	Solub. à 1100 °C	Solub. à 1150 °C
CD4MCu (1A)	> 70	77 (+10)	82 (+17)	82 (+17)
CD4MCuN (1B)	56	52 (-7)	54 (- 4)	55 (- 2)

A Figura 4.7 apresenta a variação da fração volumétrica de ferrita com a temperatura de solubilização. Houve um aumento na fração volumétrica de ferrita de 5% quando a temperatura de solubilização foi elevada de 1050 para 1150 °C para o aço sem nitrogênio e de 3% para o aço

com nitrogênio. Esta menor variação no aço CD4MCuN é devido à influência do nitrogênio. Este elemento faz com que a linha que divide o campo ferrítico e o campo bifásico α/γ no diagrama pseudobinário fique mais vertical nesta faixa de temperatura, conseqüentemente a variação da fração volumétrica de ferrita é menor com o aumento da temperatura.

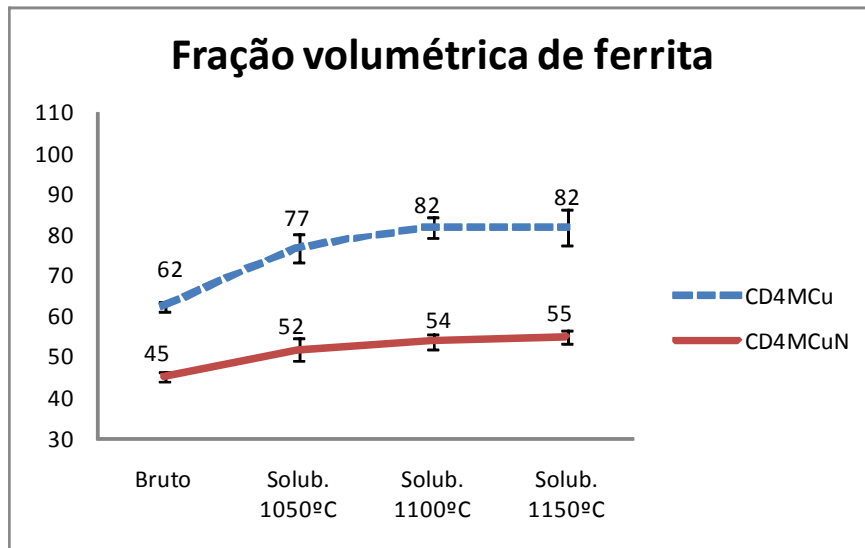


Figura 4.7: Variação da fração volumétrica de ferrita com a temperatura de solubilização para os aços CD4MCu e CD4MCuN.

4.5. Análise microestrutural no estado bruto de fundição

A análise microestrutural por meio de microscopia óptica (Figura 4.8) revelou que, nas amostras brutas de fundição, os aços são compostos por uma matriz ferrítica com muitos precipitados e austenita em forma de agulhas formando-se, preferencialmente, a partir dos contornos de grão da ferrita, e também em forma de ilhas dispersas pela matriz.

Comparando os dois aços, nota-se que o CD4MCu apresenta menor fração volumétrica de austenita em relação ao CD4MCuN, o que já era esperado porque não conta com o efeito austenitizante do nitrogênio.

Através de microscopia eletrônica de varredura, pôde-se revelar mais detalhes da microestrutura no estado bruto de fundição (Figuras 4.9 e 4.10). Nota-se a presença de partículas pequenas (menores que 1µm de tamanho) precipitadas intragranularmente na ferrita e na interface ferrita/austenita.

O que pode ser observado mais claramente em relação à microscopia óptica é a porcentagem e morfologia das fases. Para o aço CD4MCu (Figura 4.9) ficou mais claro as ilhas de austenita distribuídas pela matriz ferrítica enquanto que para o CD4MCuN (Figura 4.10) a austenita apresenta-se maior em volume e tamanho.

O aço CD4MCuN aparenta ter maior número de precipitados na matriz que o CD4MCu, mas como a porcentagem de ferrita no material nitrogenado é menor, os precipitados apresentam-se mais aglomerados.

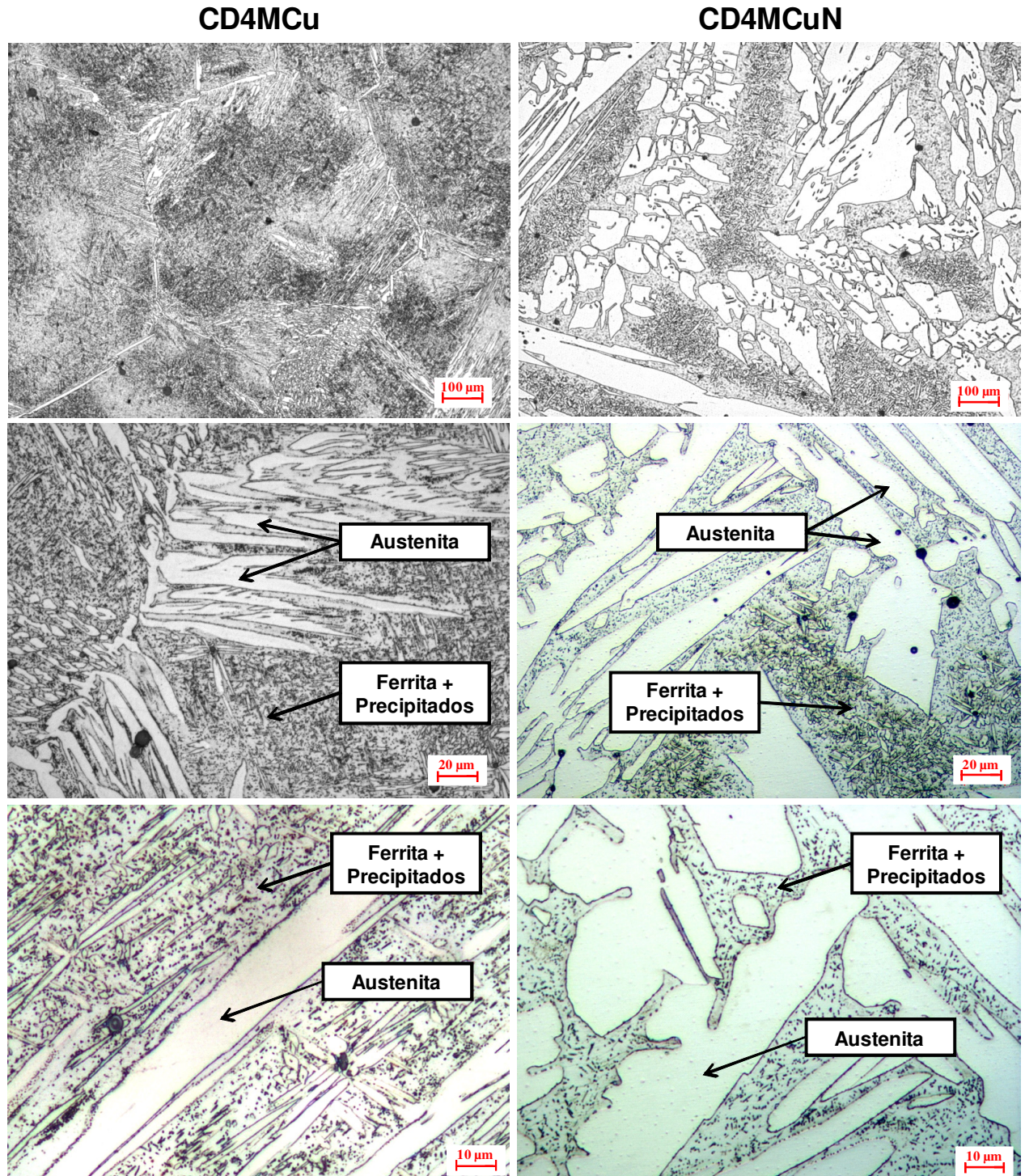


Figura 4.8: Microestruturas dos aços CD4MCu e CD4MCuN na condição bruto de fundição.

Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%

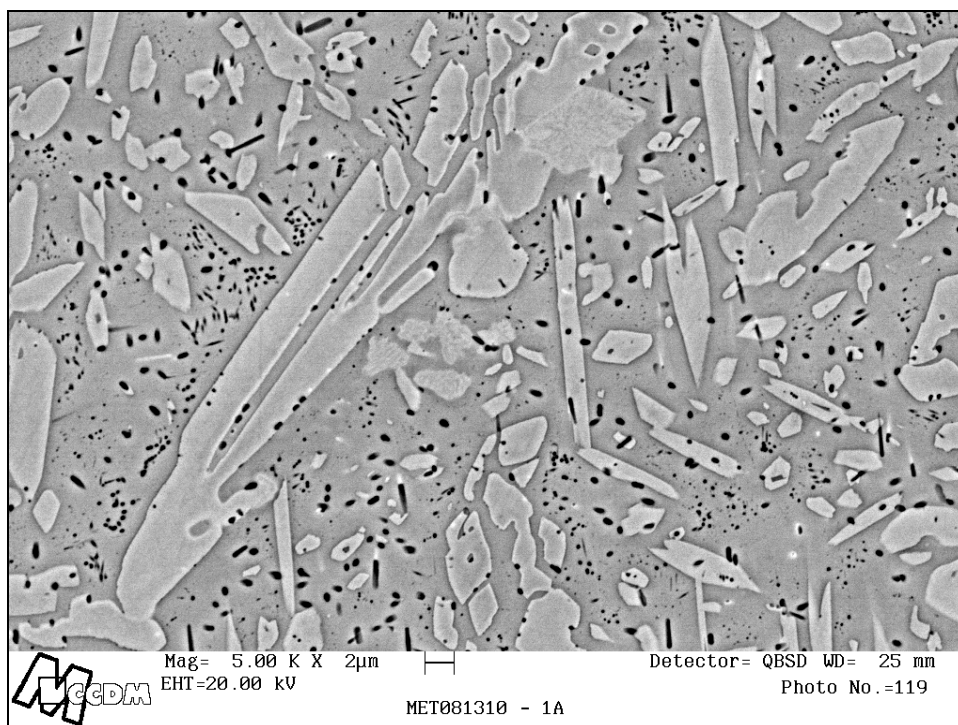


Figura 4.9: Aço CD4MCu, bruto de fundição. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%

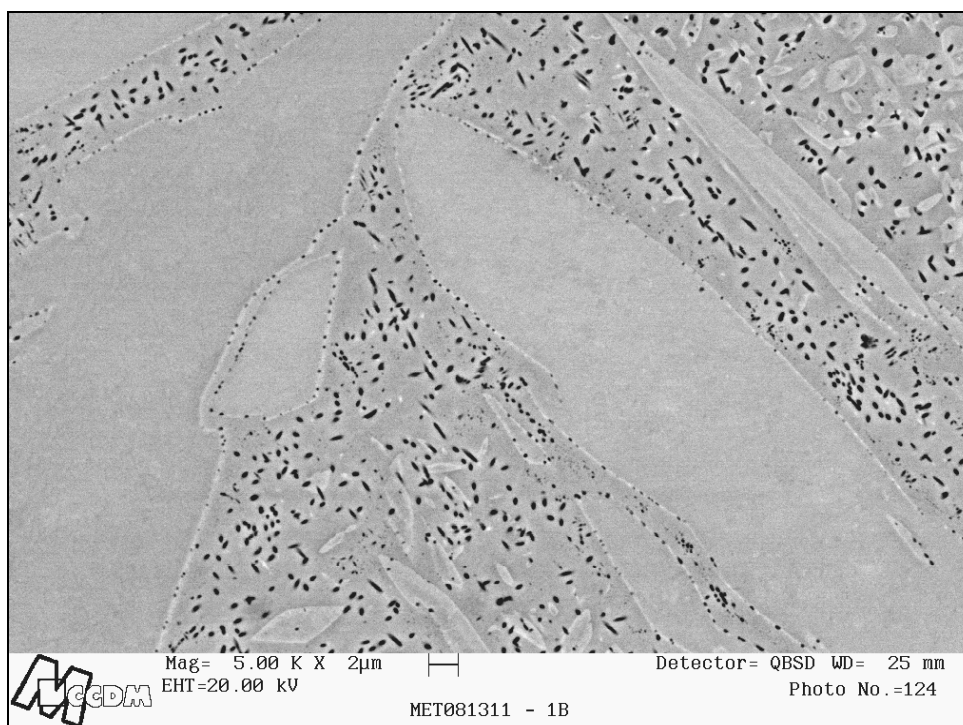


Figura 4.10: Aço CD4MCuN, bruto de fundição. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%

4.6. Análise microestrutural após solubilização

A análise microestrutural através de microscopia óptica após solubilização a 1050, 1100 e 1150 °C é apresentada na Figura 4.11.

Nota-se que não há diferença na morfologia das fases com a variação da temperatura de solubilização, mas é notável a menor quantidade de fase austenita com o aumento da temperatura.

Assim como na condição bruto de fundição, comparando-se os dois aços na mesma temperatura de solubilização, verifica-se que o aço CD4MCuN apresenta uma maior fração volumétrica de austenita que o CD4MCu, devido à presença do nitrogênio no primeiro que favorece a formação desta fase.

A análise microestrutural dos dois aços através de microscopia eletrônica de varredura, após solubilizado a 1100°C, é apresentada nas Figuras 4.12 e 4.13. Nota-se que não há presença de outras fases além de ferrita e austenita e que no aço nitrogenado existe maior quantidade de austenita e a mesma apresenta-se na forma alongada.

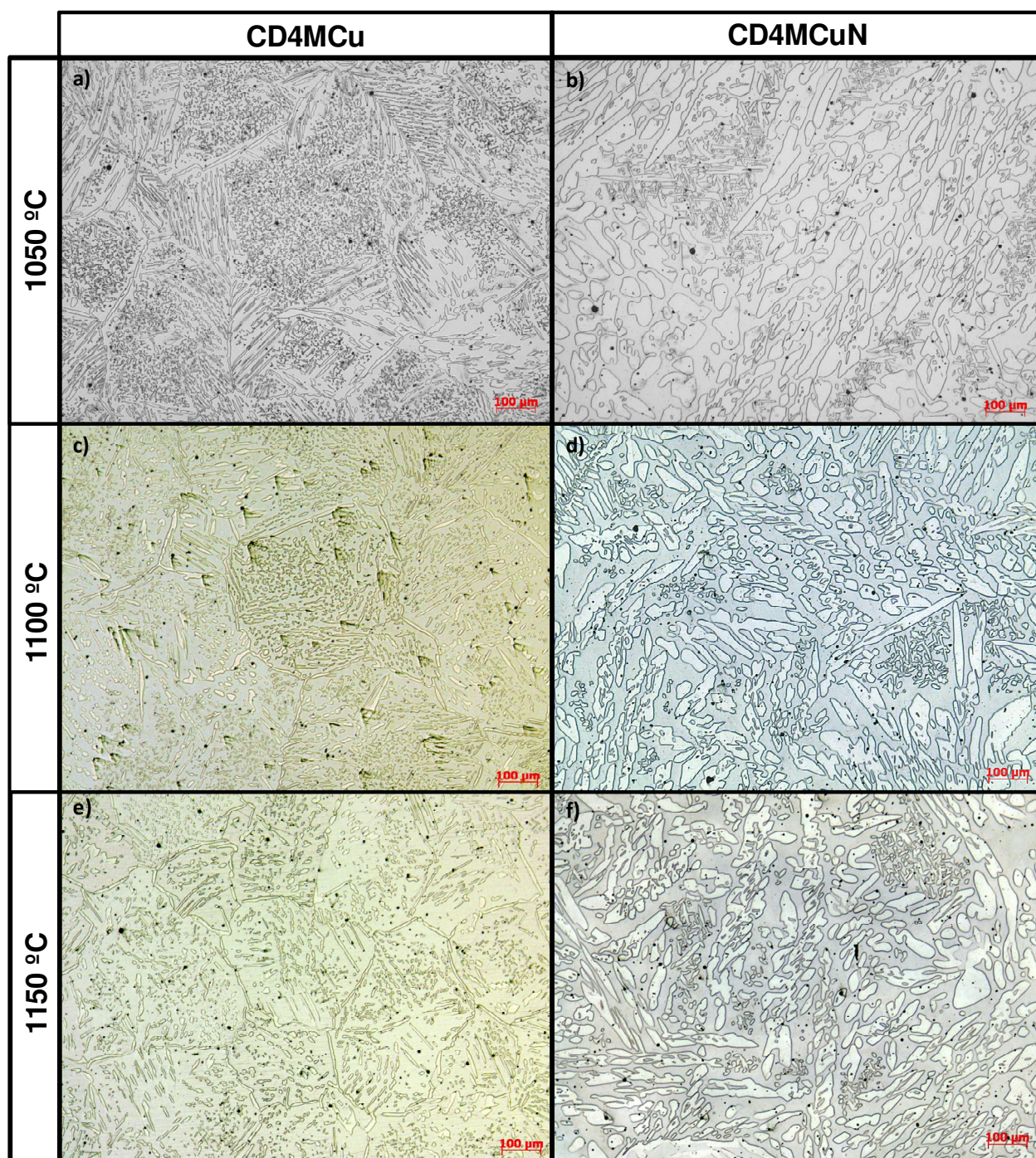


Figura 4.11: Aços CD4MCu e CD4MCuN solubilizados a 1050, 1100 e 1150 °C. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%

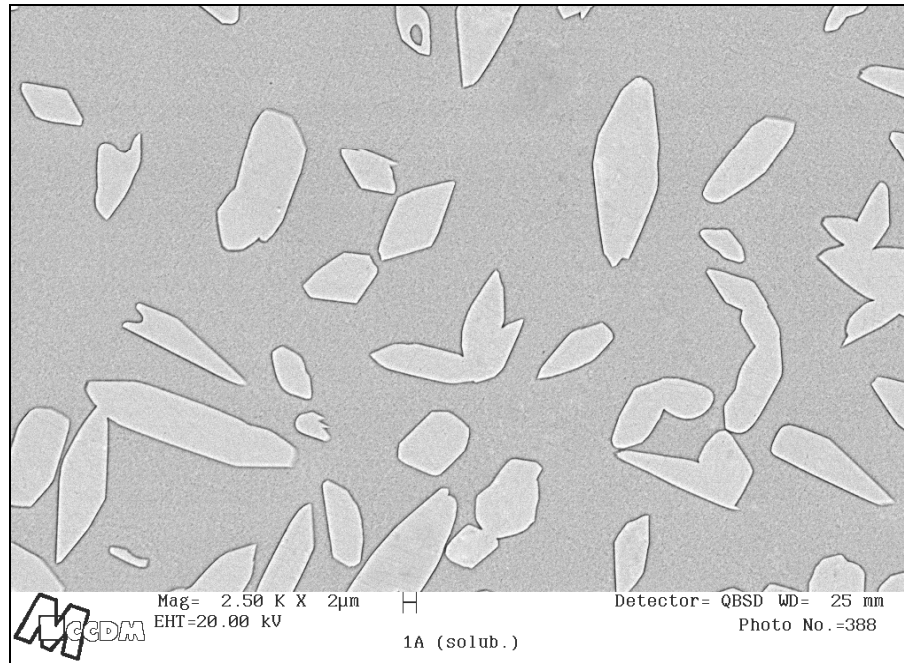


Figura 4.12: Aço CD4MCu, solubilizado a 1100 °C. Ilhas de austenita na matriz ferrítica. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%

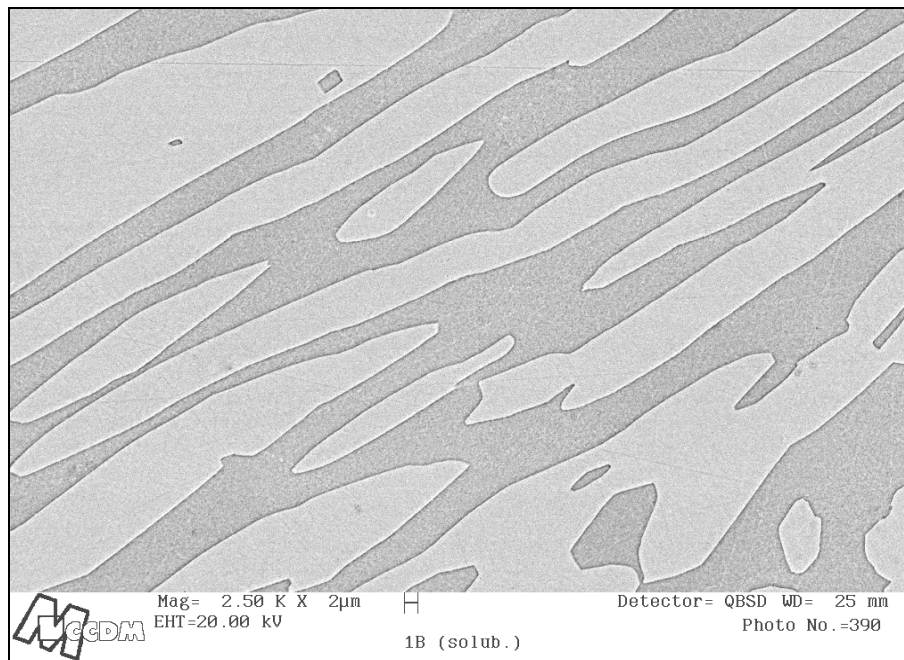


Figura 4.13: Aço CD4MCuN solubilizado a 1100 °C. Ilhas de austenita na matriz ferrítica. Ataque eletrolítico: Ácido oxálico 10%.

4.7. Difração de raios X no estado bruto de fundição

A análise do espectro de difração de raios-x (Figuras 4.14 e 4.15) mostrou na microestrutura dos aços no estado bruto de fundição a presença de picos das fases austenita, ferrita e uma terceira fase desconhecida, que não pôde ser confirmada por esta técnica, pois os ângulos difratados não coincidem exatamente com algumas fichas de difração do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

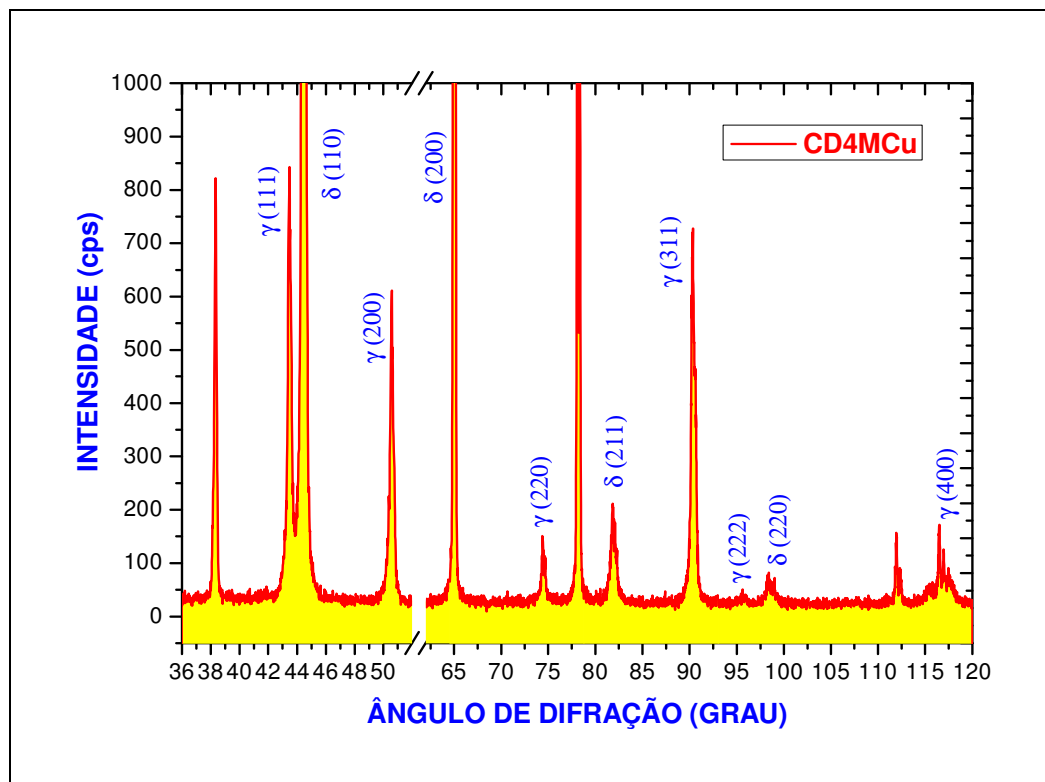


Figura 4.14: Difração de raios-X no aço CD4MCu no estado bruto de fundição.

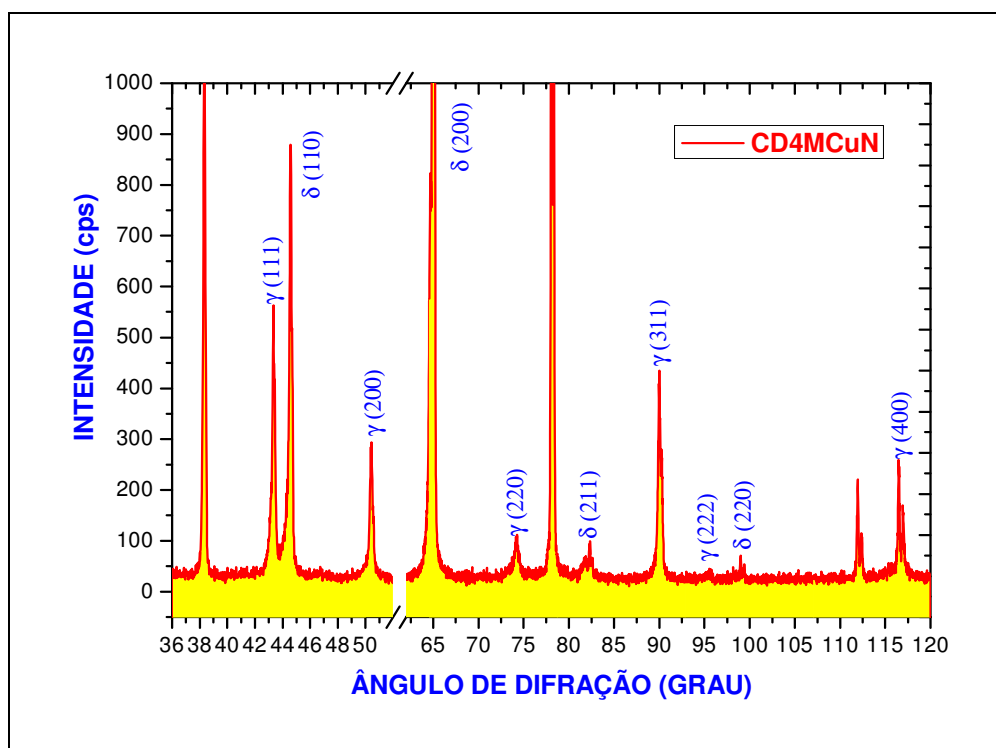


Figura 4.15: Difração de raios-X no aço CD4MCuN no estado bruto de fundição.

4.8. Difração de raios X após solubilização

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram os espectros de difração dos aços CD4MCu e CD4MCuN, respectivamente, após tratamento térmico de solubilização a 1100°C seguido por resfriamento em água.

Nota-se a presença somente de difrações de planos cristalinos pertencentes à ferrita e a austenita, que são as fases constituintes da microestrutura duplex. Nenhum pico de difração de fases secundárias (intermetálico ou carboneto) foi detectado no espectro. Isso significa que o tratamento térmico de solubilização, seguido por resfriamento em água, dissolveu todas as partículas de fases desconhecidas na microestrutura bruta de fundição que precipitaram durante o resfriamento.

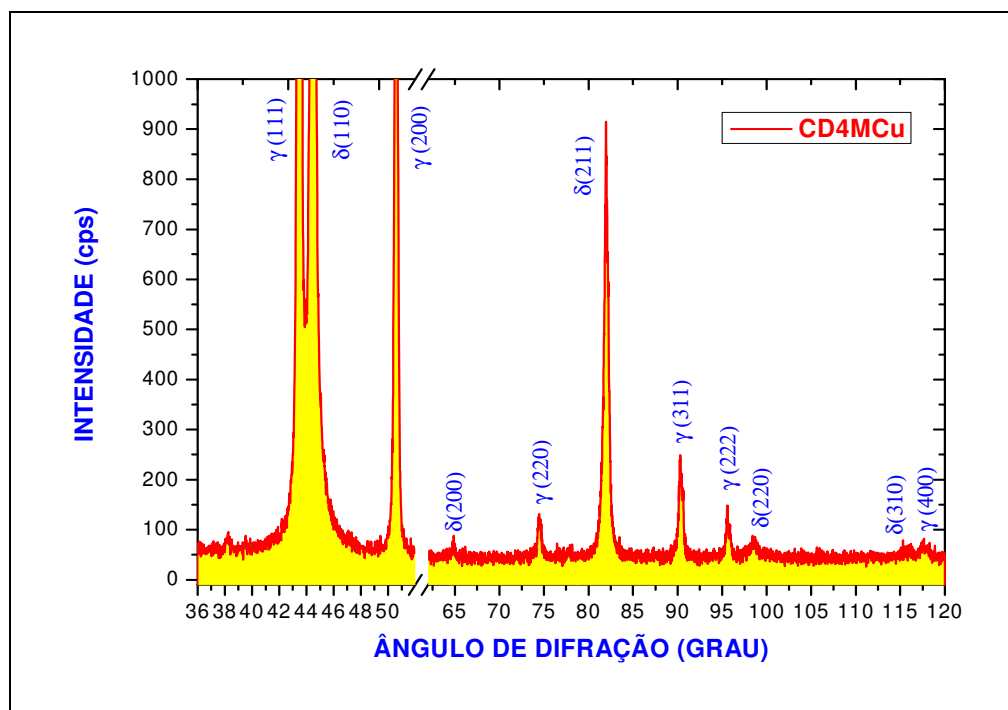


Figura 4.16: Difração de raios-X no aço CD4MCu após solubilização a 1100 °C.

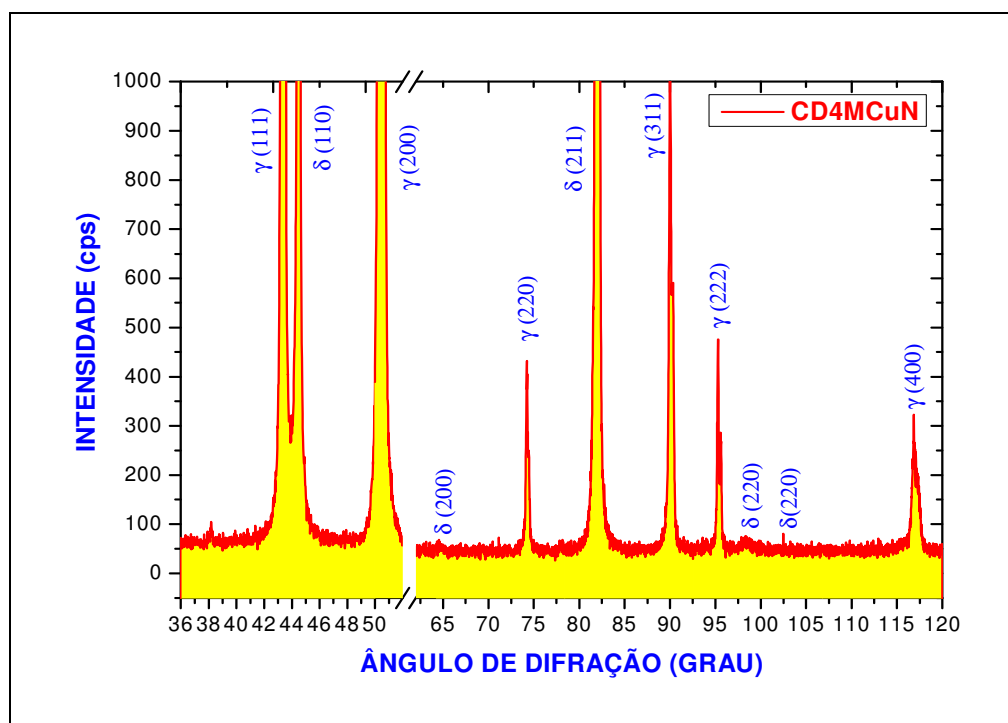


Figura 4.17: Difração de raios-X no aço CD4MCuN após solubilização a 1100 °C.

4.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise microestrutural feita no microscópio eletrônico de transmissão (MET) teve como objetivo complementar a análise de difração de raios-X, na caracterização dos precipitados encontrados nas micrografias ópticas e eletrônicas (MEV), das amostras dos aços CD4MCu e CD4MCuN na condição bruto de fundição.

A análise por MET possibilitou a identificação das estruturas cristalinas e das composições químicas dos precipitados.

4.9.1. Aço inoxidável duplex CD4MCu

A Figura 4.18a apresenta uma imagem campo claro da interface ferrita / austenita do aço CD4MCu no estado bruto de fundição. A Figura 4.18b apresenta a difração por área selecionada (SAD) da fase austenita feita no eixo de zona [011]. A Figura 4.18c apresenta o SAD da fase ferrita feita no eixo de zona [001]. Pode-se confirmar a composição química das fases citadas na tabela da Figura 4.18d.

Os coeficientes de partição dos elementos em cada fase podem ser calculados como segue:

$$K_{X(\alpha)} = \%X_{(\alpha)} / \%X_{(\gamma)} \quad (4.3)$$

$$K_{X(\gamma)} = \%X_{(\gamma)} / \%X_{(\alpha)} \quad (4.4)$$

Onde X é o elemento a ser particionado.

Estes são apresentados na Tabela 4.8, tomando como base a composição química apresentada na tabela da Figura 4.18d, e indicam que os elementos estabilizadores de ferrita (cromo, molibdênio e silício) estão dissolvidos em maiores proporções nesta fase e os estabilizadores de austenita (níquel, cobre e manganês) dissolveram-se em maiores proporções nesta última.

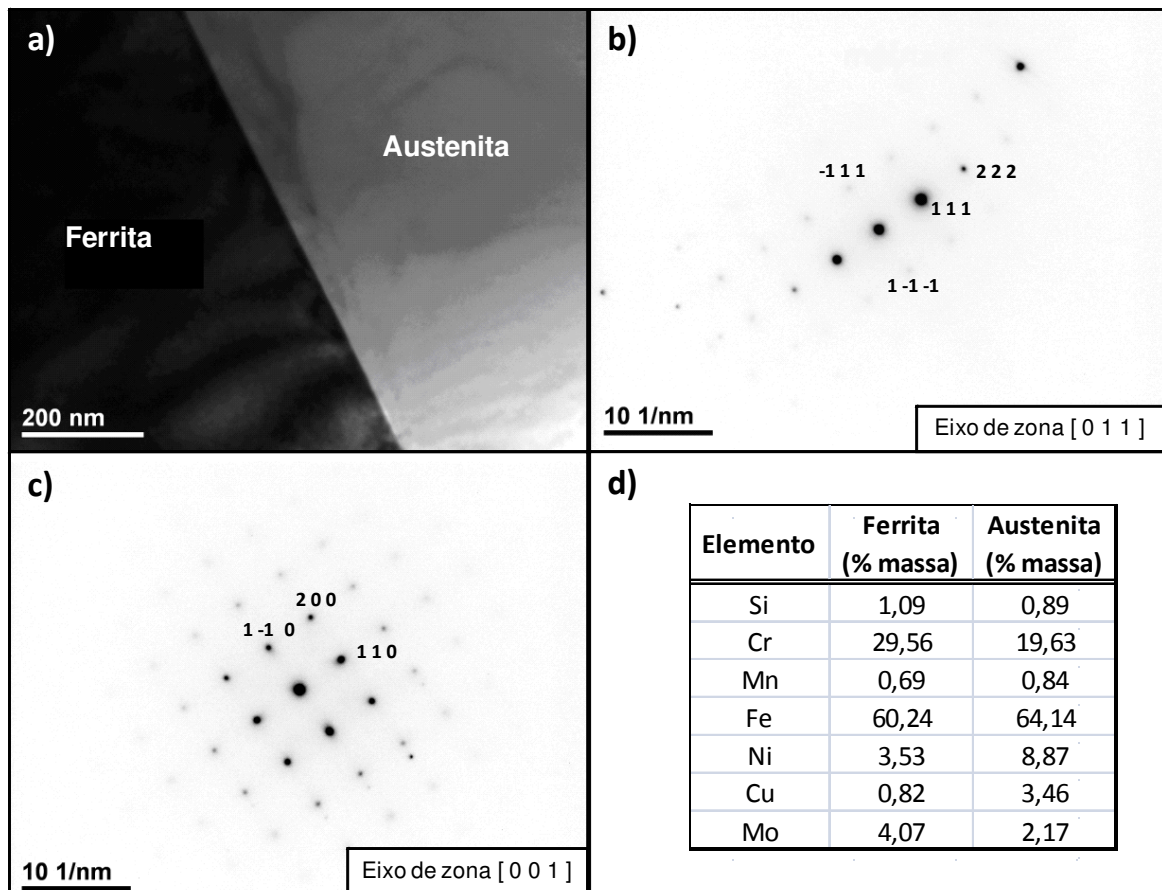


Figura 4.18: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem campo claro da ferrita / austenita; **b)** SAD da austenita; **c)** SAD da ferrita; **d)** EDS da austenita e ferrita.

Tabela 4.8: Coeficiente de partição dos elementos de liga nas fases ferrita e austenita do aço CD4MCu

	K _{Si}	K _{Cr}	K _{Mn}	K _{Fe}	K _{Ni}	K _{Cu}	K _{Mo}
Ferrita	1,22	1,51	0,82	0,94	0,40	0,24	1,88
Austenita	0,82	0,66	1,22	1,06	2,51	4,22	0,53

A Figura 4.19a apresenta uma imagem campo claro de um precipitado encontrado na matriz ferrítica. A Figura 4.19b apresenta a difração por área selecionada (SAD) do precipitado feita no eixo de zona [011]. A Figura 4.19c apresenta a identificação dos planos difratados pertencentes ao precipitado rico em cobre conforme mostra o EDS na tabela da Figura 4.19d.

A partir de uma imagem SAD em escala, é possível medir as distâncias entre os planos difratados e aplicar o inverso ($1 / \text{distância medida}$), converter a unidade de medida para Å e então obter a distância interplanar dos precipitados. Em posse disso basta comparar com as distâncias interplanares das fichas PDF padrões que mais se aproximam. Usando desta técnica foi possível medir e identificar todos os precipitados destes aços.

O precipitado da Figura 4.19a possui estrutura cristalina CFC próxima do cobre puro, porém a ficha de padrão de difração que mais se aproximou dos espaçamentos interplanares medidas foi a do Cu₃N (Tabela 4.9), onde apresenta algumas diferenças nos parâmetros de rede em relação ao cobre puro (Cu = 3,62 Å / Cu₃N = 3,82 Å).

Não é possível afirmar que o nitrogênio está presente no precipitado porque a análise química semi-quantitativa feita por EDS não identifica com precisão elementos leves como nitrogênio. Por se tratar de um aço contendo 0,03 % em massa deste elemento, fica difícil acreditar que estes precipitados são nitretos, porém se considerado que este elemento é muito leve e se convertido de % em massa para % atômica, temos um valor significativo de 0,14 %, o que o torna possível e aceitável.

Além do nitrogênio, outros elementos como níquel, ferro e manganês compõem a estrutura cristalina em questão.

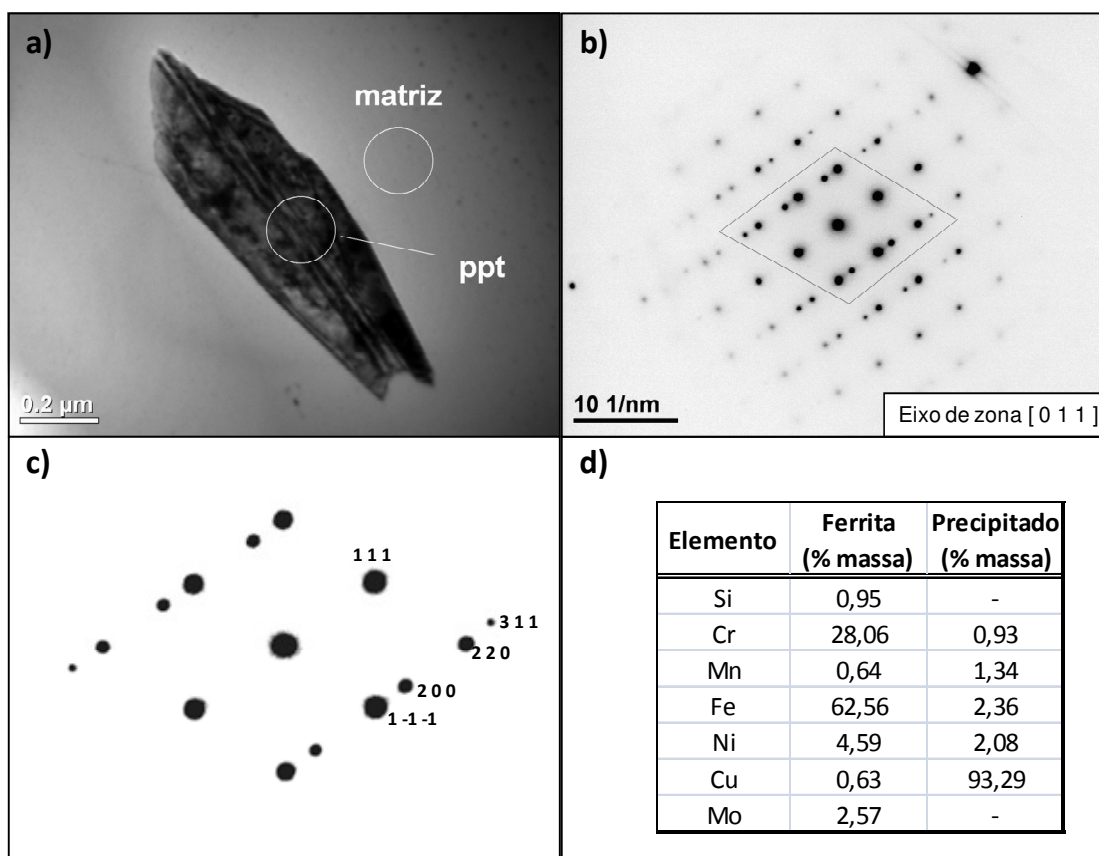


Figura 4.19: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem (BF) do precipitado de cobre e da matriz ferrítica; **b)** SAD do precipitado; **c)** Detalhe do SAD; **d)** EDS do precipitado e da matriz.

Tabela 4.9: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N .

Medido	Ficha PDF 02-1156 (Cu_3N - Nitreto de cobre)						Ficha PDF 04-0836 (Cu - Cobre puro)				
	d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l	d (Å)	Int	h	k	l
-	3,81	80	1	0	0	0	2,088	100	1	1	1
-	2,69	70	1	1	0	0	1,808	46	2	0	0
2,17	2,2	100	1	1	1	1	1,278	20	2	2	0
1,89	1,9	90	2	0	0	0	1,09	17	3	1	1
-	1,7	70	2	1	0	0	1,043	5	2	2	2
-	1,56	40	2	1	1	1	0,904	3	4	0	0
1,33	1,35	80	2	2	0	0	0,829	9	3	3	1
-	1,27	60	3	0	0	0	0,808	8	4	2	0
-	1,21	40	3	1	0	0					
1,14	1,15	80	3	1	1	1					
-	1,1	60	2	2	2	2					

Na Figura 4.20a e 4.20b, pode-se observar uma região rica em finos precipitados espalhados na ferrita. Os precipitados possuem tamanho da ordem de 10 nm. Embora não tenha sido feito EDS dos precipitados, o padrão de SAD mostrados na Figura 4.20c e 4.20d apontam para a estrutura CFC do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ quando comparadas as distâncias interplanares apresentadas na Tabela 4.10.

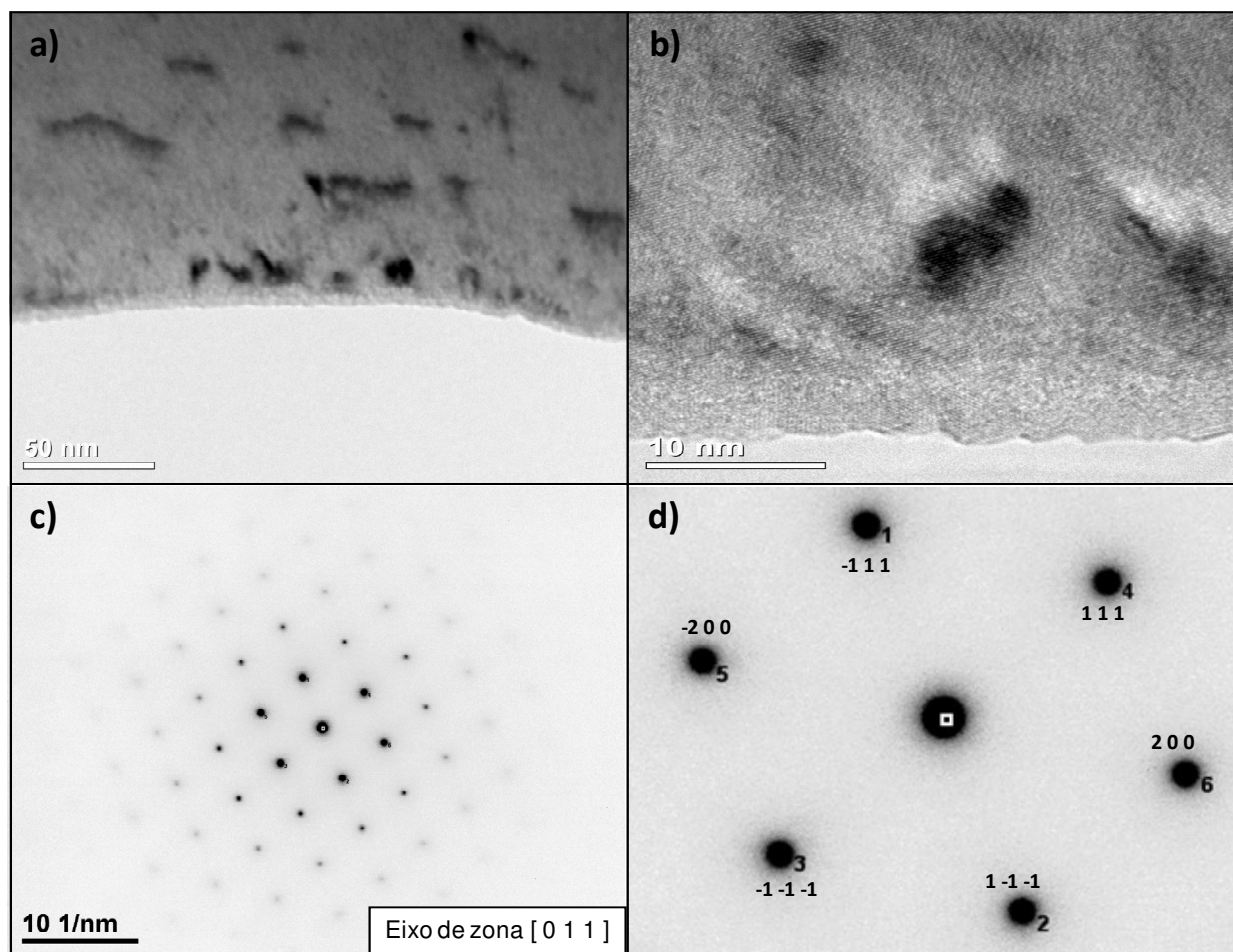


Figura 4.20: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem (BF) de uma região rica em precipitados; **b)** Imagem aproximada de um dos precipitados; **c)** SAD do precipitado; **d)** Detalhe do SAD do precipitado.

Tabela 4.10: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$.

Medido	Ficha PDF 09-0205 ($\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ - Cobre / Níquel)				
d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l
2,12	2,08	100	1	1	1
1,8	1,797	80	2	0	0
-	1,269	80	2	2	0
-	1,084	100	3	1	1
-	1,037	50	2	2	2
-	0,89	30	4	0	0
-	0,82	80	3	3	1

Na Figura 4.21a, pode-se observar uma região rica em finos precipitados espalhados na ferrita. Os precipitados possuem forma de bastonetes de aproximadamente 300 nm de comprimento e 150 nm de largura, maiores que os apresentados anteriormente na Figura 4.20a. A difração de elétrons mostrada na Figura 4.21c complementada pela análise por EDS, confirma que os precipitados estão espalhados na ferrita. A difração de área selecionada feita no precipitado Figura 4.21b e apresentada na Figura 4.21d, complementadas pelas análises por EDS apresentadas na Tabela 4.11 e pelas distâncias interplanares comparadas na Tabela 4.12, apontam para precipitados ricos em cobre (aproximadamente 90%) com estrutura cristalina CFC do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$.

Tabela 4.11: EDS dos precipitados 38, 38(1), 38(3) e da matriz 38(2) da Figura 4.21a.

Elemento	Precip. 38	Precip. 38(1)	Precip. 38(3)	Matriz 38(2)
Si	--	--	--	0,88
Cr	1,02	1,02	0,85	28,15
Mn	1,14	1,14	1,27	0,93
Fe	2,51	2,51	2,19	62,53
Ni	2,14	2,14	2,09	4,63
Cu	89,56	89,56	93,33	0,79
Mo	--	--	--	2,08

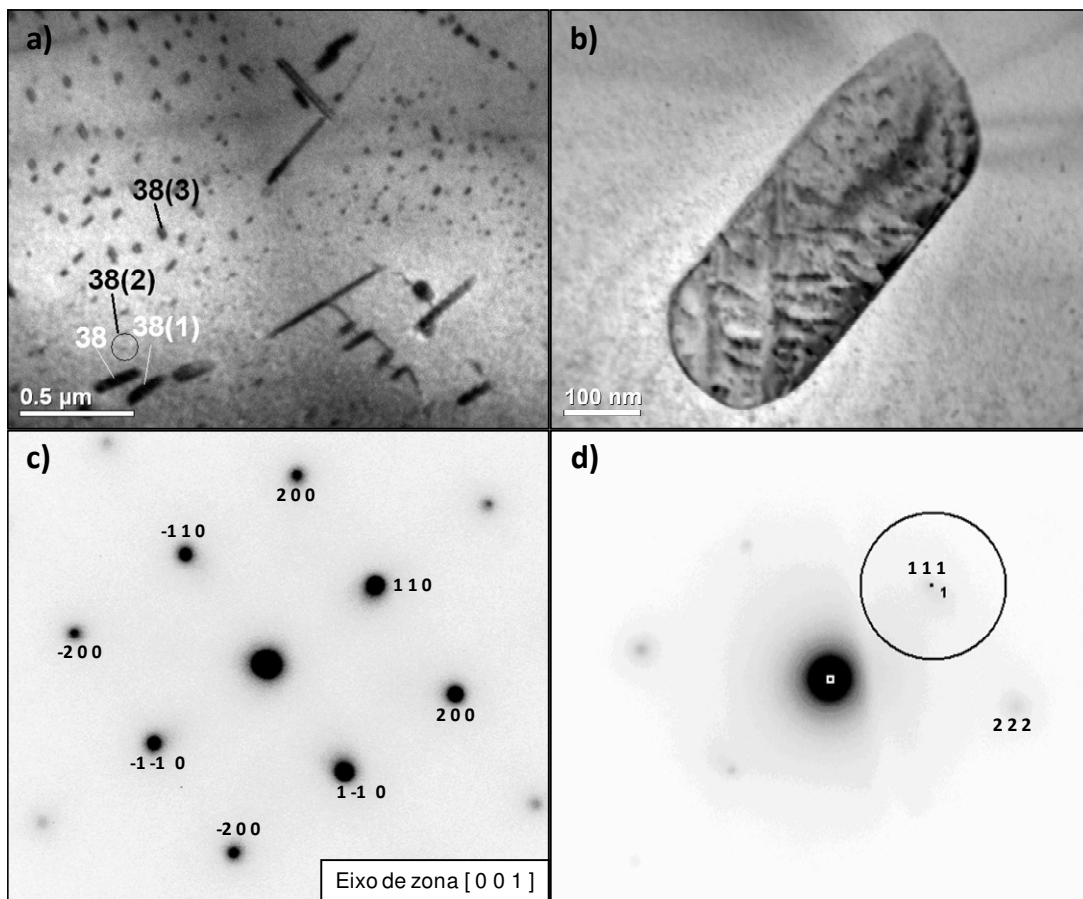


Figura 4.21: Análise por MET do aço CD4MCu no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem campo claro de uma região rica em precipitados; **b)** Imagem aproximada de um dos precipitados; **c)** SAD da matriz ferrítica; **d)** SAD do precipitado de cobre.

Tabela 4.12: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$.

Medido	Ficha PDF 09-0205 ($\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ - Cobre / Niquel)				
d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l
2,08	2,08	100	1	1	1
	1,797	80	2	0	0
-	1,269	80	2	2	0
-	1,084	100	3	1	1
0,94	1,037	50	2	2	2
-	0,89	30	4	0	0
-	0,82	80	3	3	1

4.9.2. Aço inoxidável duplex CD4MCuN

A Figura 4.22a apresenta uma imagem campo claro de alguns precipitados encontrados na matriz ferrítica. A Figura 4.22b e 4.22c mostram a difração (SAD) da matriz onde os precipitados estão espalhados que corresponde a ferrita. A Figura 4.22d e 4.22e apresenta a difração por área selecionada (SAD) do precipitado em formato de ripa. Com base no EDS mostrado na Figura 4.22f, o precipitado é rico em cobre (aproximadamente 28%), porém por ser um precipitado fino, pode ter sofrido influência da matriz na análise e o valor do cobre ter sido revelado menor que realmente é. A ficha de padrão de difração que mais se aproximou dos espaçamentos interplanares encontrados foi a do Cu_3N , conforme comparado na Tabela 4.13

Tabela 4.13: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N .

Medido	Ficha PDF 02-1156 (Cu_3N - Nitreto de cobre)					Ficha PDF 04-0836 (Cu - Cobre puro)				
d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l	d (Å)	Int	h	k	l
-	3,81	80	1	0	0	2,088	100	1	1	1
-	2,69	70	1	1	0	1,808	46	2	0	0
2,14 / 2,25	2,2	100	1	1	1	1,278	20	2	2	0
-	1,9	90	2	0	0	1,09	17	3	1	1
1,72	1,7	70	2	1	0	1,043	5	2	2	2
-	1,56	40	2	1	1	0,904	3	4	0	0
1,37	1,35	80	2	2	0	0,829	9	3	3	1
-	1,27	60	3	0	0	0,808	8	4	2	0
1,21	1,21	40	3	1	0					
-	1,15	80	3	1	1					
-	1,1	60	2	2	2					
1,03	1,06	40	3	2	0					
-	1,025	40								
0,94	0,95	60	4	0	0					
-	0,92	60								
0,89	0,9	20	3	3	0					
-	0,87	80	3	3	1					
-	0,85	90	4	2	0					
-	0,83	60	4	2	1					

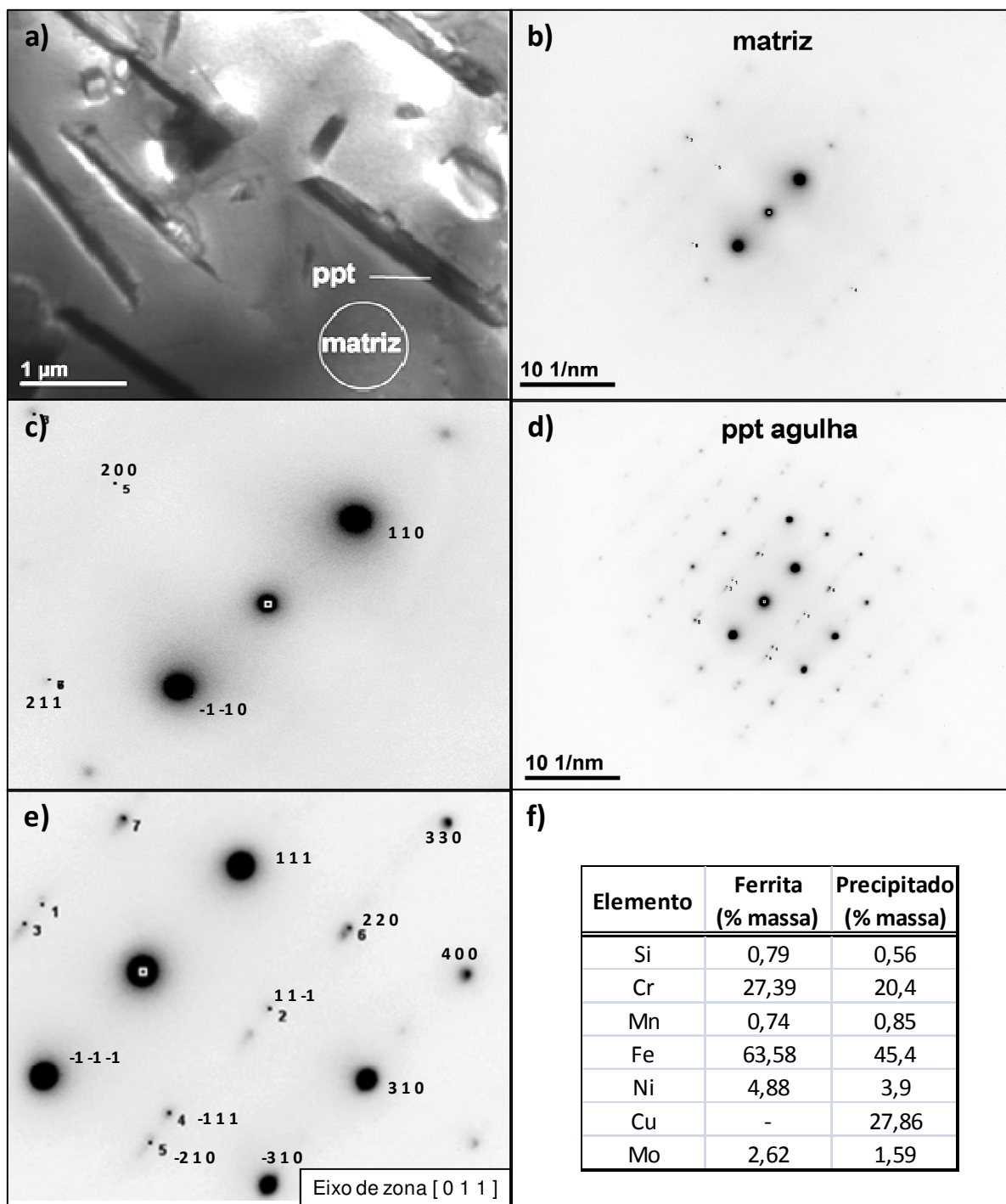


Figura 4.22: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem (BF) de precipitados de cobre na matriz ferrítica; **b)** SAD da matriz; **c)** Detalhe do SAD da Figura b; **d)** SAD do precipitado; **e)** Detalhe do SAD do precipitado; **f)** EDS do precipitado e da matriz.

A Figura 4.23a apresenta precipitados na matriz ferrítica, conforme SAD da Figura 4.23b, com formato poligonal ligeiramente diferente dos redondos e em forma de bastão. Embora não se tenha feito análise por EDS, a difração de elétrons por área selecionada (Figura 4.23c) mostra a estrutura cristalina CFC do precipitado de $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$, conforme comparado com a ficha padrão de difração na Tabela 4.14.

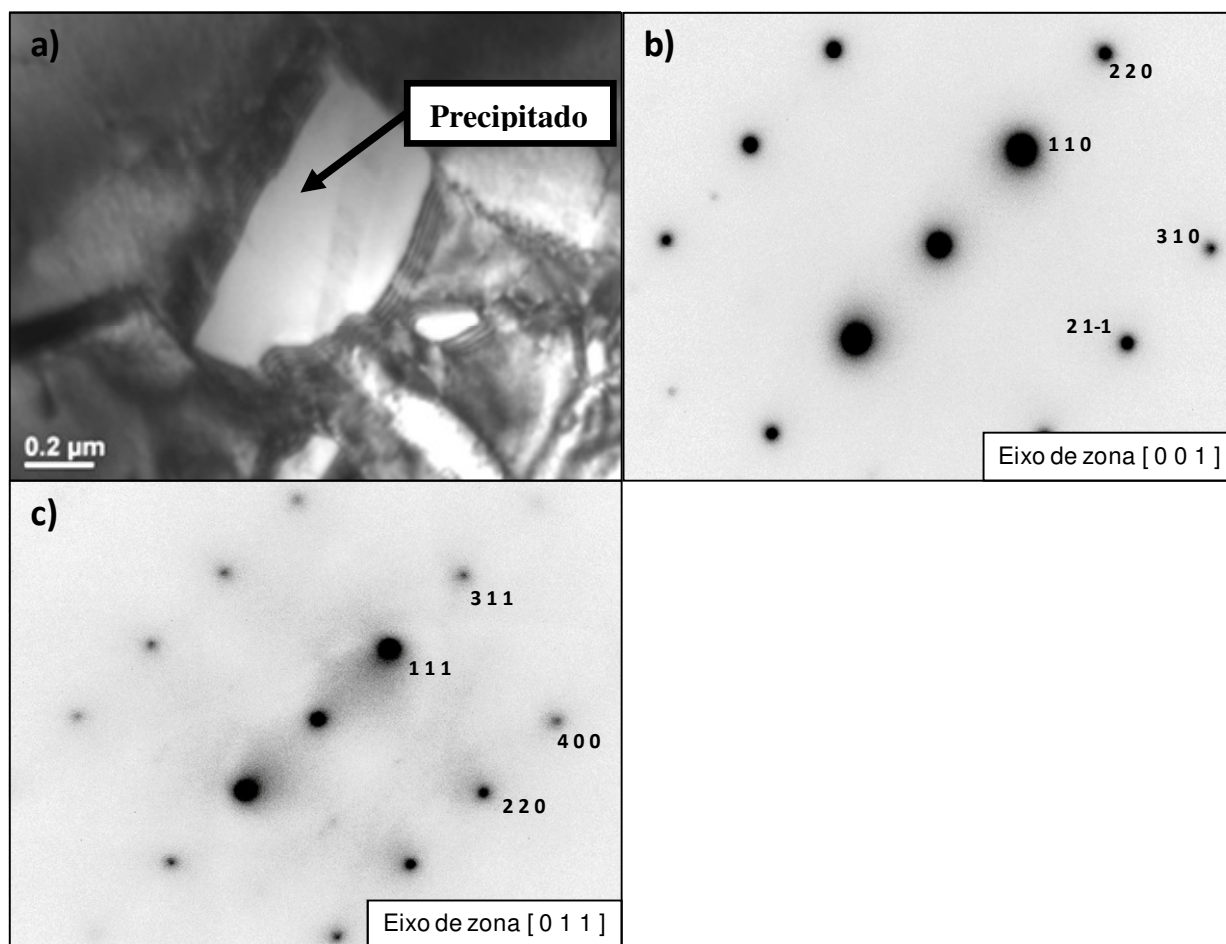


Figura 4.23: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem campo claro de precipitados na matriz ferrítica; **b)** SAD da matriz; **c)** SAD do precipitado.

Tabela 4.14: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$.

Medido	Ficha PDF 09-0205 ($\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$ - Cobre / Níquel)				
d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l
2,08	2,08	100	1	1	1
-	1,797	80	2	0	0
1,21	1,269	80	2	2	0
1,08	1,084	100	3	1	1
-	1,037	50	2	2	2
0,92	0,89	30	4	0	0
-	0,82	80	3	3	1

A Figura 4.24a destaca um precipitado arredondado de diâmetro aproximado de 300 nm. O precipitado encontra-se na matriz ferrítica e possui estrutura cristalina CFC do precipitado de cobre Cu_3N , conforme SAD da Figura 4.24b e Tabela 4.15. O precipitado é rico em cobre conforme composição química mostrada na tabela da Figura 4.24c.

Tabela 4.15: Distâncias interplanares do precipitado e ficha padrão de difração do Cu_3N .

Medido	Ficha PDF 02-1156 (Cu_3N - Nítrido de cobre)				
d (Å)	d (Å)	Int	h	k	l
-	3,81	80	1	0	0
-	2,69	70	1	1	0
2,17	2,2	100	1	1	1
1,86	1,9	90	2	0	0
-	1,7	70	2	1	0
-	1,56	40	2	1	1
1,33	1,35	80	2	2	0
-	1,27	60	3	0	0
1,21	1,21	40	3	1	0
-	1,15	80	3	1	1

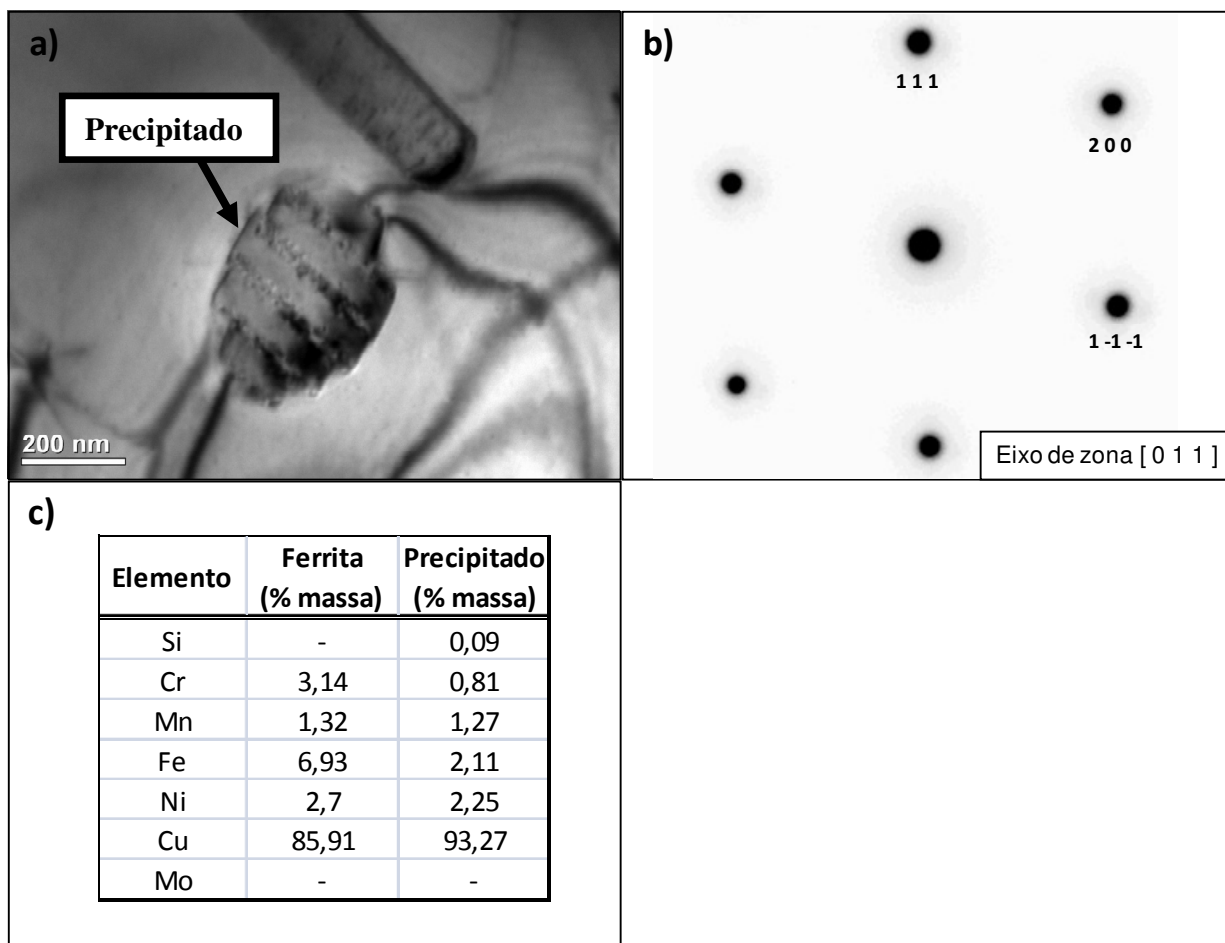


Figura 4.24: Análise por MET do aço CD4MCuN no estado bruto de fundição, onde: **a)** Imagem campo claro de um precipitado em formato arredondado na matriz ferrítica; **b)** SAD do precipitado.

4.10. Ensaio de tração à temperatura ambiente

Os ensaios de tração foram realizados nos dois aços à temperatura ambiente, na condição de solubilizados à 1100 °C. A Tabela 4.16 traz os resultados médios dos ensaios de tração de 3 amostras para cada aço, bem como os valores normalizados para estes aços. Como pode ser observado, os valores dos ensaios superam o mínimo requisitado pela norma ASTM.

Comparando-se os resultados entre os dois materiais, é notável que o CD4MCuN é mais dúctil que o CD4MCu, devido à maior porcentagem de austenita presente em sua microestrutura.

Tabela 4.16: Resultados do ensaio de tração à temperatura ambiente.

	Limite de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alonga- mento (%)
ASTM A 890 Gr. 1A	485	690	16
Medido	576 ± 9	728 ± 7	22 ± 2
ASTM A 890 Gr. 1B	485	690	16
Medido	507 ± 26	758 ± 4	34 ± 7

4.11. Temperatura de transição dúctil-frágil e análise fratógráfica

A Tabela 4.17 traz os resultados dos ensaios de impacto realizados em ambos os aços, desde -195 a 120 °C com intervalos de 20 °C na condição solubilizado à 1100 °C. Estes resultados foram obtidos de uma média de 3 (três) ensaios em cada temperatura.

Com base nos dados desta tabela, construíram-se os gráficos das Figuras 4.25 e 4.26 que deram origem as curvas de transição de dúctil para frágil dos dois materiais, popularmente conhecida como curva “S”. Depois de geradas as curvas de transição de dúctil para frágil, foram escolhidas três temperaturas de ensaios para analisar o aspecto das fraturas através de microscopia eletrônica de varredura, sendo uma no patamar dúctil, uma no patamar frágil e outra na região de transição da curva.

Observa-se nas imagens por MEV, que o corpo ensaiado a 100°C exibiu uma estrutura completamente fibrosa, típica de um material com comportamento dúctil. Para a amostra ensaiada a -195°C, o aspecto da fratura é completamente facetado, isto é, apresentando facetas de clivagem, característica de materiais com comportamento frágil. Em temperaturas de -40°C para o CD4MCu e -60°C para o CD4MCuN, ou seja, região de transição, observa-se as presenças dos dois tipos de aspectos de fraturas: fibrosa e facetada, caracterizando um material com uma energia

absorvida relativamente alta nessa temperatura. Isso se deve à presença da fase austenítica que aparece na microestrutura e faz com que o aspecto fibroso apareça na superfície de fratura.

Tabela 4.17: Resultado dos ensaios de impacto dos dois aços após solubilização à 1100 °C.

<i>Temperatura de ensaio (°C)</i>	CD4MCu		CD4MCuN	
	<i>Energia absorvida (J)</i>	<i>Energia média absorvida (J)</i>	<i>Energia absorvida (J)</i>	<i>Energia média absorvida (J)</i>
-195	4,9 4,9 5,9	5 ± 1	4,9 5,9 4,9	5 ± 1
-160	5,9 5,9 6,9	6 ± 1	6,9 7,8 6,9	7 ± 1
-140	7,8 8,8 9,8	9 ± 1	11,8 9,8 11,8	11 ± 1
-120	13,7 14,7 8,8	12 ± 3	9,8 16,7 17,6	15 ± 4
-100	21,6 21,6 15,7	20 ± 3	24,5 24,5 24,5	25 ± 0
-80	38,2 56,8 29,4	42 ± 14	82,3 83,3 80,4	82 ± 2
-60	33,3 49,0 58,8	47 ± 13	98,0 110,7 109,8	106 ± 7
-40	91,1 70,6 65,7	76 ± 14	117,6 98,0 127,4	114 ± 15
-20	78,4 98,0 102,9	93 ± 13	152,9 147,0 131,3	144 ± 11
0	109,8 120,5 111,7	114 ± 6	166,6 166,6 161,7	165 ± 3
20	137,2 98,0 131,3	122 ± 21	160,7 147,0 158,8	156 ± 7
40	156,8 115,6 117,6	130 ± 24	156,8 169,5 166,6	164 ± 7
60	149,9 147,0 127,4	141 ± 12	152,9 170,5 160,7	161 ± 9
80	129,4 137,2 139,2	135 ± 5	156,8 147,0 176,4	160 ± 15
100	137,2 147,0 141,1	142 ± 5	145,0 160,7 166,6	158 ± 11
120	139,2 137,2 142,1	140 ± 3	156,8 156,8 166,6	160 ± 6

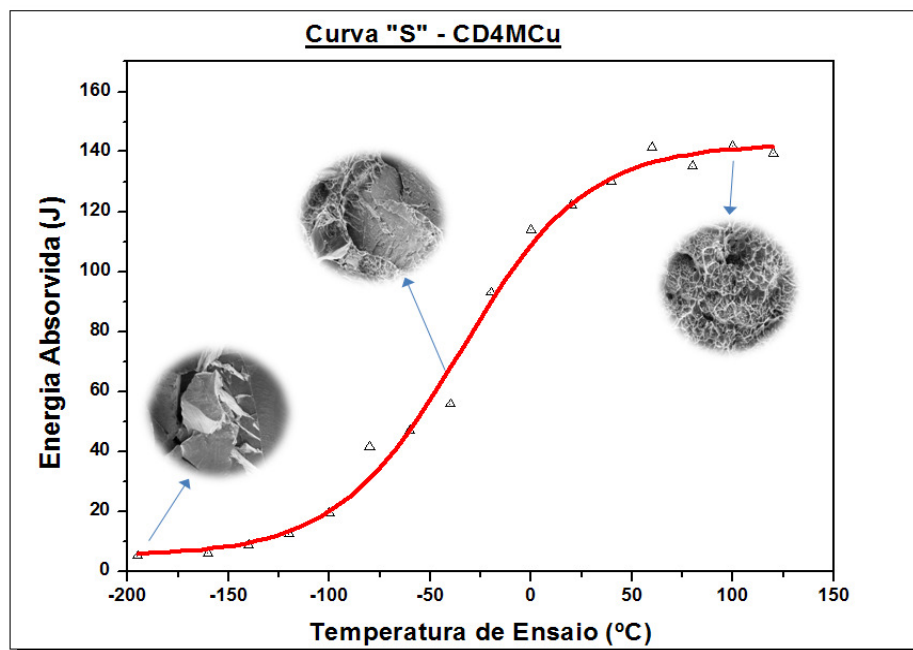


Figura 4.25 - Curva “S”: Temperatura de transição dúctil-frágil do aço CD4MCu após solubilização à 1100 °C.

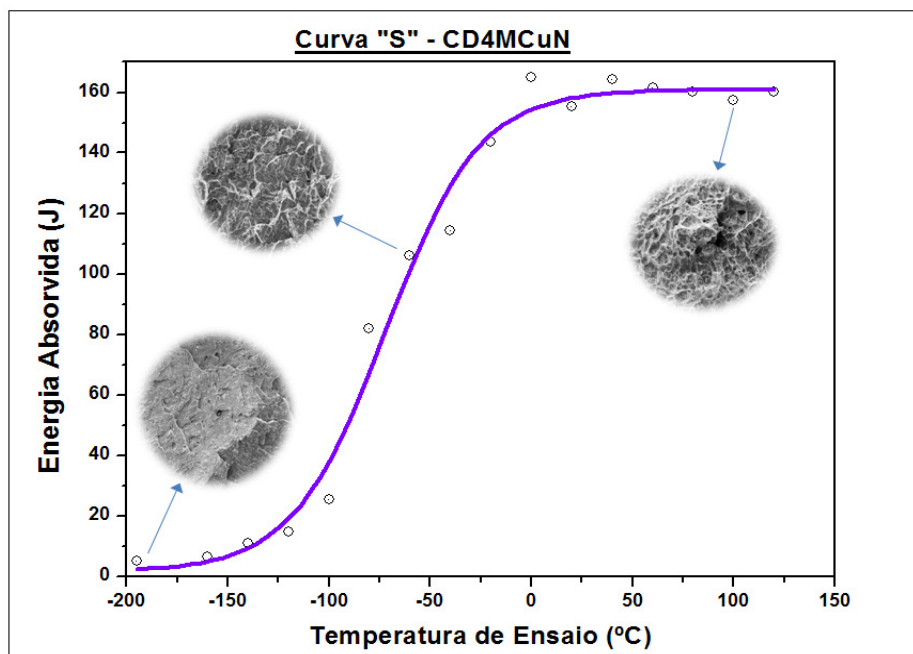


Figura 4.26 - Curva “S”: Temperatura de transição dúctil-frágil do aço CD4MCuN após solubilização à 1100 °C.

Segundo REED-HILL (Reed-Hill, 1982), a temperatura de transição dúctil/frágil pode ser determinada de várias maneiras diferentes. Neste caso foi adotado o critério da energia média, dado pela equação:

$$E_m = (E_{\max} + E_{\min}) / 2 \quad (4.5)$$

Estimando-se que a energia absorvida estabilizou-se no patamar frágil em 7 J e no patamar dúctil a 139 J, para o aço CD4MCu, temos:

$$E_m = 73 \text{ J}$$

Isto significa que a energia média absorvida para este material é de aproximadamente 73 J. Com este valor e usando a Figura 4.25 como referência, partindo do eixo das ordenadas (y) e seguindo até tocar a curva e projetando ao eixo das abscissas (x), temos uma temperatura de transição de dúctil para frágil em torno de -35 °C.

Analogamente, porém considerando a energia absorvida nos patamares frágil e dúctil estabilizadas em aproximadamente 8 e 160 J respectivamente, e usando a Figura 4.26 como referência, temos para o aço CD4MCuN:

$$E_m = 84 \text{ J}$$

Conseqüentemente, a temperatura de transição de dúctil para frágil deste aço é em torno de -70 °C.

A temperatura de transição dúctil-frágil do aço CD4MCuN é 35 °C menor que a do CD4MCu e isto se deve ao fato da maior porcentagem de fase austenítica que este material apresenta em relação ao CD4MCu.

O efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex pode ser visto comparando as duas curvas sobrepostas em um mesmo gráfico, conforme ilustra a Figura 4.27.

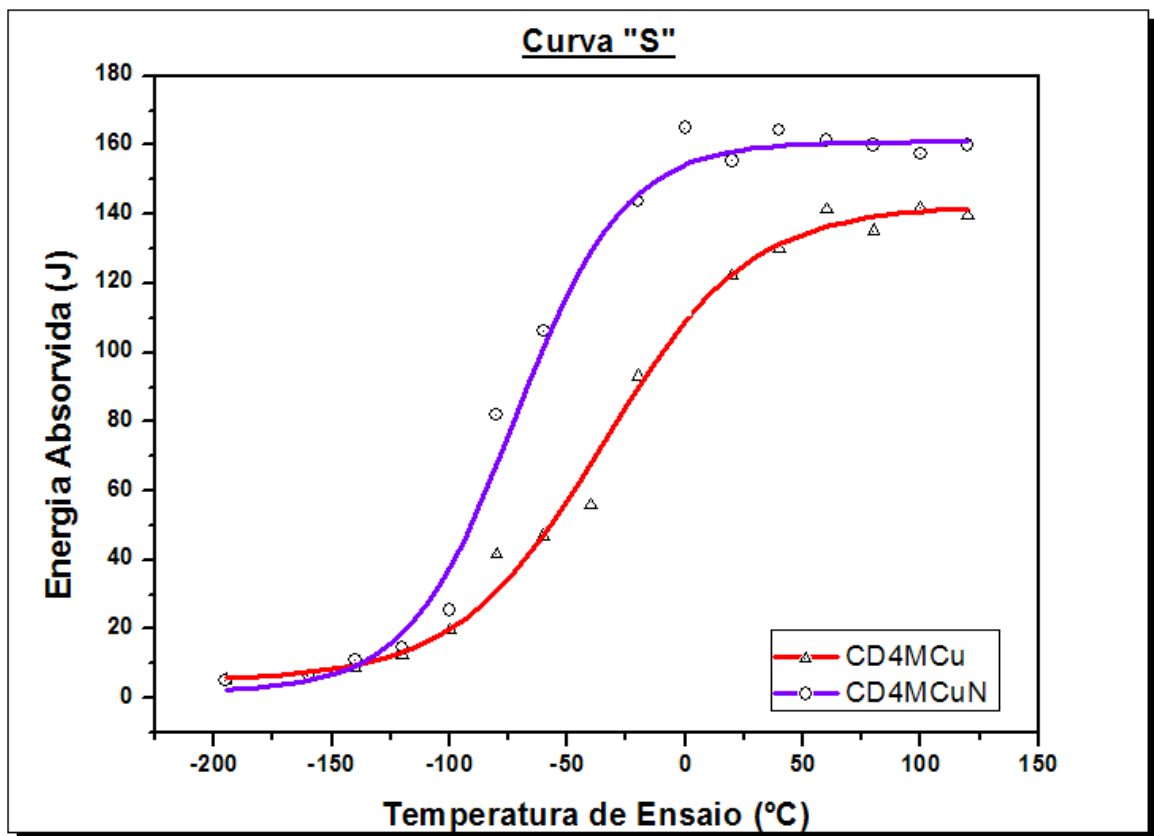


Figura 4.27: Curvas de transição dúctil-frágil dos aços CD4MCu e CD4MCuN após solubilização à 1100 °C.

Além de apresentar menor temperatura de transição dúctil-frágil, o aço nitrogenado apresenta maiores valores de energia absorvida no patamar dúctil que o aço sem nitrogênio e aproximadamente iguais no patamar frágil. Isto significa que para uma mesma temperatura, o aço com nitrogênio apresenta-se mais tenaz em relação ao que não contém nitrogênio. Além disso, a temperatura de transição do aço nitrogenado é menor

Mesmo sem o auxílio de microscopia é notável a diferença entre uma fratura frágil e uma fratura dúctil. É possível observar na Figura 4.28 grãos enormes e brilhantes característicos de uma fratura frágil e um aspecto muito mais refinado, fibroso, característico de fratura dúctil.

Segundo REED-HILL (Reed-Hill, 1982), outra análise que pode ser feita nos corpos de prova ensaiados é deformação plástica que pode ocorrer oriundo do ensaio. No caso de uma

fratura frágil, pouca deformação é notada enquanto que para uma fratura dútil há uma deformação notável nas bordas da região da fratura.

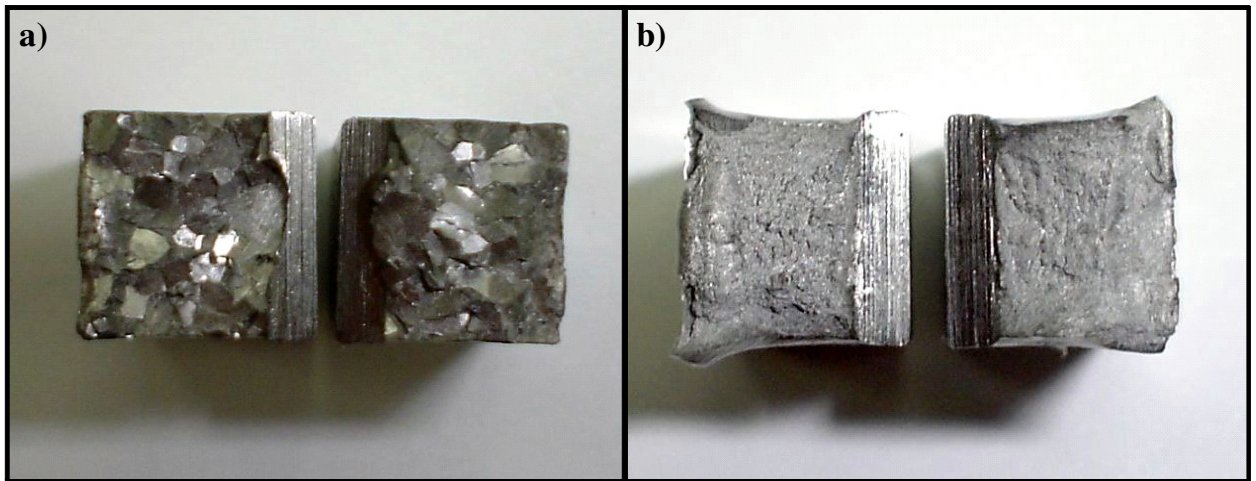


Figura 4.28: Análise macroscópica das fraturas: a) frágil e b) dútil do aço CD4MCu

A Figura 4.29, ilustra a análise fratógráfica feita por microscopia eletrônica de varredura nos corpos de prova ensaiados. Para o aço CD4MCu foram analisados corpos de prova ensaiados a 100, -40 e -195 °C. Para o aço CD4MCuN foram analisados corpos de prova ensaiados a 100, -60 e -195 °C.

Por estas imagens, é possível analisar e comparar a fratura frágil e dútil dos aços estudados. Na fratura frágil o tamanho dos grãos é maior e em forma de faceta se comparado com o de uma fratura dútil, que os grãos são menores e arranjados em forma nodular. Devido a isso, para análise das fraturas frágeis, houve a necessidade de gerar uma imagem em aumento menor (200x) em relação à análise das fraturas dúcteis (500x).

Se analisadas e comparadas as superfícies com mesmo aspecto de fratura entre os dois aços (Figura 4.29), nota-se que para o aço CD4MCuN a superfície é mais refinada e fibrosa em relação ao aço sem nitrogênio. Isto se deve à presença do nitrogênio no CD4MCuN que confere maior porcentagem de fase austenítica, responsável pelo comportamento dútil do mesmo.

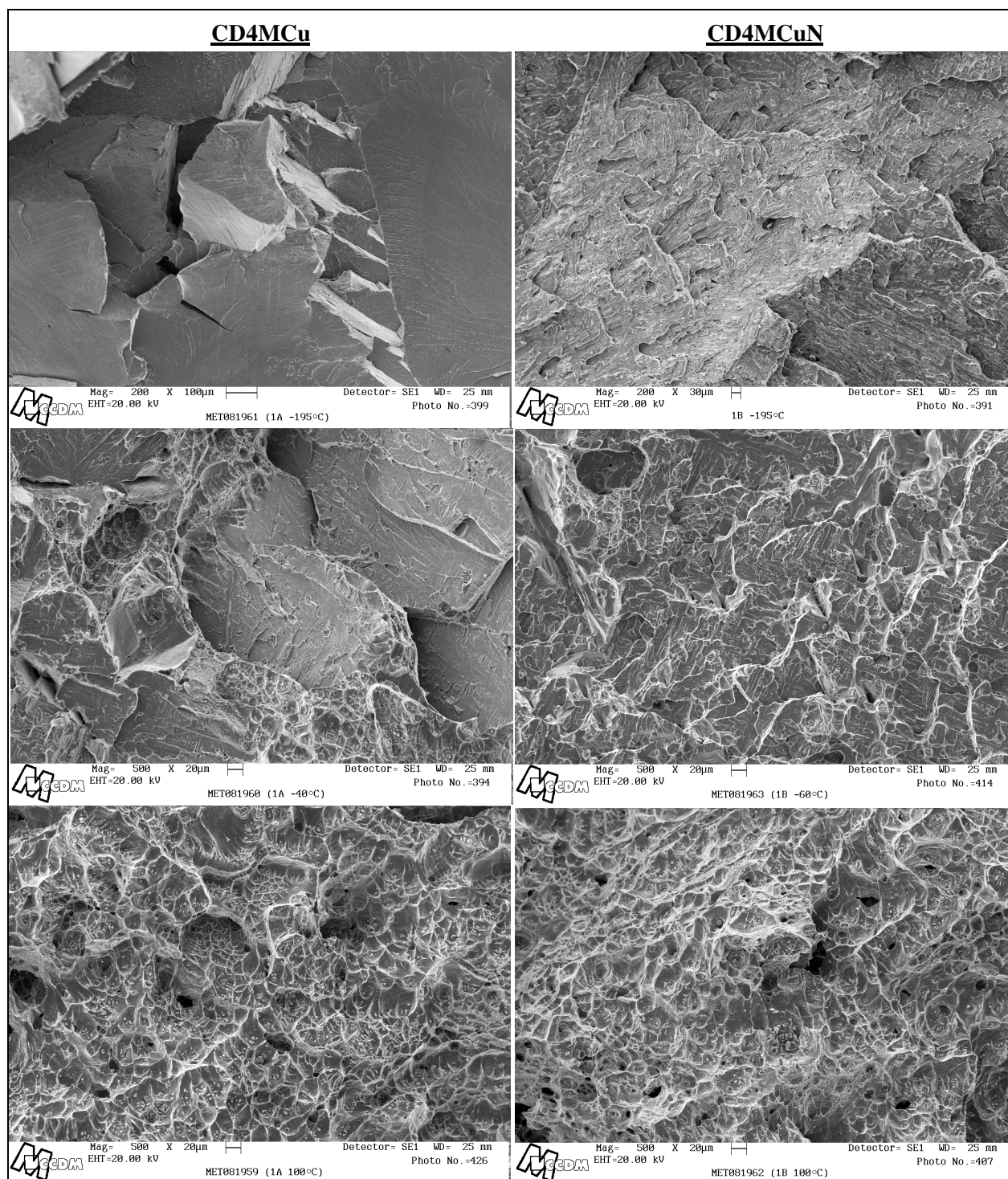


Figura 4.29: Análise por MEV da região de fratura dos corpos de prova após o ensaio de impacto dos aços CD4MCu e CD4MCuN na condição solubilizado à 1100 °C.

5. CONCLUSÕES, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES

5.1. Conclusões

Quanto aos efeitos das temperaturas de solubilização (1050, 1100 e 1150 °C) e da adição de 0,18% N em massa nas microestruturas e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex fundidos CD4MCu, conclui-se que:

- Após a fundição os dois aços apresentaram matrizes ferríticas com muitos precipitados e austenita sem precipitados em forma alongada ou de agulhas, nucleada dentro do grão e também nos contornos de grão da ferrita. Os precipitados eram pequenos (menores que 1µm) na forma esférica, ou de bastonetes ou de agulhas, identificados por MET como Cu_3N e $\text{Cu}_{3,8}\text{Ni}$;
- A adição de nitrogênio reduziu a fração volumétrica de ferrita em 17% após a fundição e em 27% após os tratamentos de solubilização nas 3 temperaturas empregadas. Conseqüentemente, aumentou a energia média absorvida ao impacto de 73 J para 84 J e reduziu a temperatura de transição de dúctil para frágil de -35 °C para -70 °C. Este efeito também pode ser medido por meio de ensaios de tração, onde o limite de escoamento diminuiu em torno de 14%, o limite de ruptura aumentou aproximadamente 4% e o alongamento passou de 22 para 34 %;
- A eficiência do tratamento térmico de solubilização pode ser comprovada por meio de análise microestrutural e por difração de raios-X. Houve um aumento do teor de ferrita com a elevação da temperatura de solubilização para ambos os aços, sendo que o aço com

nitrogênio teve elevado seu teor de ferrita de 46%, após fundição, para 52 e 55%, para temperaturas de solubilização de 1050 e 1150 °C, respectivamente. No aço sem nitrogênio seu teor de ferrita de após fundição que era de 62% passou para de 77 e 82%, respectivamente, para temperaturas de solubilização de 1050 e 1150 °C;

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar as propriedades mecânicas e de corrosão sob a influência da precipitação da fase ϵ (rica em cobre), através de envelhecimentos na faixa de 300 a 600 °C, pois pode haver melhora nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex com precipitação desta fase sem afetar a resistência à corrosão.
- Aprofundar na análise por microscopia eletrônica de transmissão visando obter mais informações sobre os precipitados formados na matriz ferrítica na condição bruto de fundição, como por exemplo, identificar a estrutura cristalina e também sua relação de orientação com a matriz, dentre outros.

5.3. Publicações

Ritoni, E., Martins, M., Mei, P. R. Effect of nitrogen addition on the ferrite volume fraction of a duplex stainless steel. Paper submitted to INOX 2010 - 10th Brazilian Stainless Steel Conference, September 20 to 22nd, Rio de Janeiro, Brazil.

Referências

American Society for Testing and Materials **ASTM A370**. Standard Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Annual Book of ASTM Standards. V.01.02. U.S.A, 2006, pp. 174.

American Society for Testing and Materials **ASTM A781/A781M**. Standard practice for casting, steel and alloy, common requirements, for general industrial use. Annual Book of ASTM Standards. V.01.02. U.S.A, 2006, pp. 431-443.

American Society for Testing and Materials **ASTM A800/A800M**. Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof. Annual Book of ASTM Standards. V.01.02. U.S.A, 2001, pp.448-453.

American Society for Testing and Materials **ASTM A890/A890M**. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion-resistant, duplex (Austenitic/ferritic) for general application. Annual Book of ASTM Standards. V.01.02. U.S.A, 1999, pp. 576-579.

American Society for Testing and Materials **ASTM E562**. Standard Practice for Determining Volume Fraction by Systematic Manual point Count. Annual Book of ASTM Standards. V.03.01, 1998, pp.575-579.

Banas, J., Mazurkiewicz, A. – The effect of copper on passivity and corrosion behavior of ferritic and ferritic-austenitic stainless steel - **Materials Science & Engineering A277**, p.183-191, 2000.

Barbosa, C.A., Mori, F.Y., Souza, M.H.C., Falleiros, I.G.S. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia ABM** n. 227 v. 32 out. 1976 p. 669-73.

Charles J.; Bernhardsson, S. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: **DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings**. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de physique, v.1, 1991, p.3-48.

Danoix, F., Hedin, M., Auger, P., Cortial, F., Buchon, A. – Evidence of pre-precipitation stages during cooling of X2CrNiMoCuN 25.06.03 superduplex steel – **Materials Science & Engineering A250**, p.14-21, 1998.

Dyja, D., Stradomski, Z., Pirek, A. – Microstructural and fracture analysis of aged cast duplex steel – **Strength of Materials**, Vol. 40, No. 1, 2008.

Ghosh, S.K., Mondal, S. – High temperature ageing behavior of a duplex stainless steel - **Materials Characterization**, 2008.

Hall, E.O., Algie, S.H. **The sigma phase Metallurgical** reviews v. 11 1966, p. 61-88.

Iacoviello, F., Casari, F., Gialanella, S. - Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance - **Corrosion Science** 47 (2005), p.909–922.

Jang, Y., Son, J., Kim, S., Lee, J., Choi, B. – Effect of different Cr contents on tensile and corrosion behaviors of 0.13 pct N-containing CD4MCu cast duplex stainless steel – **Metallurgical and Materials Transactions**, Vol. 35A, p.3431-3438, 2004.

Jang, Y.H., Kim, S.S., Lee, J.H. – Effect of different Mn contents on tensile and corrosion behavior of CD4MCu cast duplex stainless steel – **Materials Science & Engineering A396**, p.302-310, 2005.

Josefsson, B.; Nilsson, J.-O. and Wilson, A. Phase transformations in duplex steels and relation between continuous cooling and isothermal heat treatment. In: **DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings**. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v.1, 1991, p.66-78.

Langeborg, R. The physical metalurgy of stainless steels. **Proceedings of international conference on stainless steels**, 1991, Chiba, Japan jun. 1991. p. 11- 24.

Lundin, Carl D.; Russel, Steven W. – **The development of qualification standards for cast duplex stainless steel**. Materials Joinig Group – Materials Science and Engineering the University of Tennessee Knoxville, 2005, 166p. (This is volume 2 to 5 of the final report for The

Department of Energy Grant # DE-FC07-00 ID13975 entitled “Behavior of Duplex Stainless Steel Castings”).

Machado, I.F., Padilha, A.F. – Aging behavior of 25Cr-17Mn high nitrogen duplex stainless steel – **ISIJ International**, Vol. 40, No. 7, p.719-724, 2000.

Magnabosco, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001, 181p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,

Martins, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A**. 2006, 268p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Interunidade EESC-IFSC – IQSC.

Martins, M., Forti, L. – Effect of aging on impact properties of ASTM A 890 Grade 1C super duplex stainless steel - **Materials Characterization** 99, p.162-166, 2008.

Martins, M., Rossitti, S.M., Ritoni, M., Casteletti, L.C. – Effect of stress relief at 350 °C and 550 °C on the impact properties of duplex stainless steel – **Materials Characterization**, 2006.

Metals Handbook vol. 3. Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, Metals Park - Ohio – U.S.A. 1994, p.140-144.

Metals Handbook vol. 9. Metallography and Microstructures. American Society for Metals, Metals Park - Ohio – U.S.A. 1985, p.577.

Metals Handbook vol. 15. Casting. American Society for Metals, Metals Park - Ohio – U.S.A. 1988, p.121-123.

Michalska, J., Sozanska, M. – Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel - **Materials Characterization** 56, p.355-362, 2006.

Otárola, T., Hollner, S., Bonnefois, B., Anglada, M., Coudreuse, L., Mateo, A. – Embrittlement of a superduplex stainless steel in the range of 550-700 °C – **Engineering Failure Analysis** 12, p.930-941, 2005.

Pardal, J.M., Tavares, S.S.M., Cindra Fonseca, M., Souza, J.A., Côrte, R.R.A., Abreu, H.F.G. – Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750 - **Materials Characterization**, 2008.

Park, Y.H., Lee, Z.H. – The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr-7Ni-1.5Mo-3W-xN duplex stainless steel castings - **Materials Science & Engineering A297**, p.78-84, 2001.

Ramirez, Antonio J. L. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** 1997. 151p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Raynor, G.V., Rivlin, V.G. Phase equilibria in iron ternary alloys. **The Institute of Metals.** London 1988 p. 316-32.

Reed-Hill, Robert E. **Princípios de Metalurgia Física.** 2ª Edição – Guanabara Dois, RJ, 1982, pp. 662-667.

Roscoe, J.V. & Gradwell, K.J. The History and Development of Duplex Stainless Steels “All that ylisten is not gold”. D.S.S.’86 **Conference the Hauge.** The Netherlands, 26 - 28 October, 1986, pp.126-132.

Sandsteel. Disponível em: http://www.sandsteel.com.br/home/oq_aco_inox.htm. Acesso em: 28 de Maio de 2010.

Santos, Rezende Gomes dos, **Transformações de Fase em Materiais Metálicos.** Editora Unicamp Campinas, SP, 2006, p. 345-361.

Son, J., Kim, S., Lee, J., Choi, B. – Effect of N addition on tensile and corrosion behaviors of CD4MCu cast duplex stainless steel – **Metallurgical and Materials Transactions**, Vol. 34A, p.1617-1625, 2003.

Southwick, P.D., Honeycomb, R.W.K. – **Metal Science**, p.253, 1980.

Tayaresa, S.S.M., Noronhaa, R.F., Silvab, M.R., Netoc, J.M., Pairisd, S. - 475 °C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803 - **Materials Research**, Vol. 4, No. 4, p.237-240, 2001.

Thorvaldsson, T, Eriksson, H, Kutka, J., Salvén, A. - Procedure Conference “Stainless Steels”, **The institute of metals**, p.101, 1985.

Weber, J. **Materials for seawater pumps and related systems**. SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland , p. 1-12.

Weber, L., Uggowitzer, P.J. – Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content - **Materials Science & Engineering A242**, p.222-229, 1998.

Weisbrodt-Reisch, A., Brummer, B., Hadler, B., Wolbank, B., Werner, E.A., – Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel - **Materials Science & Engineering A416**, p.1-10, 2006.

ANEXO A – Mecanismos de endurecimento por precipitação

As partículas de segunda fase, distribuídas homogeneamente nos interiores dos grãos, funcionam como obstáculos para o movimento das discordâncias durante uma deformação por exemplo e, conseqüentemente, há um endurecimento e um aumento da resistência mecânica.

A partir de uma temperatura adequada, inicialmente os átomos de soluto são rejeitados da rede cristalina do solvente e aglomeram-se. Com a continuidade do processo, há a tendência de formarem fases metaestáveis sequenciais, ou seja, uma sequência de novas fases fora do equilíbrio termodinâmico se formarão, contendo átomos do soluto e do solvente, até que culminem ao final do processo com a formação da fase de equilíbrio. Portanto, os mecanismos de aumento da resistência em cada etapa de precipitação estão associados à formação dessas fases metaestáveis intermediárias.

De uma maneira geral, os mecanismos de endurecimento podem ser classificados em dois tipos, dependendo se a discordância atravessa ou contorna os precipitados.

O primeiro ocorre quando os precipitados são coerentes com a matriz, provavelmente formados nas etapas iniciais da precipitação. Neste caso, o plano de deslizamento pode pertencer à matriz e ao precipitado.

Apesar da coerência, como os átomos do soluto e do solvente apresentam características diferentes, são criadas tensões nas regiões próximas dos precipitados. Assim, para que uma discordância que desliza sobre o plano de deslizamento da matriz atravesse o precipitado, é necessário aumentar a tensão aplicada, o que caracteriza um aumento na resistência mecânica, Figura A1.

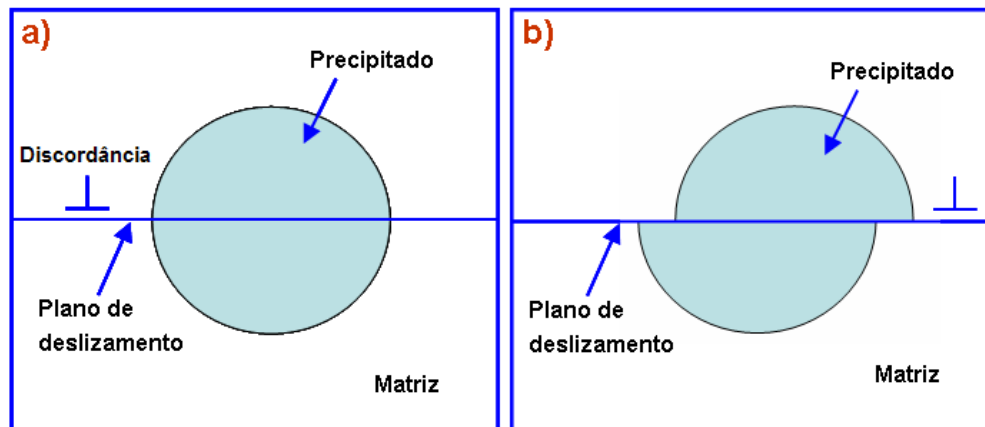


Figura A1: Discordância deslocando-se sobre um plano de deslizamento comum à matriz e ao precipitado: (a) antes do precipitado e (b) após atravessar o precipitado (Adaptado de Santos, 2006).

O segundo tipo de mecanismo ocorre quando a tensão necessária para a discordância atravessar o precipitado é muito alta, sendo característico de precipitados metaestáveis intermediários. Neste caso, dependendo da distância entre os precipitados, torna-se mais fácil a discordância curvar-se em torno dos precipitados, restaurando-se depois deles para continuar seu movimento. Este mecanismo é designado mecanismo de Orowan, por ter sido proposto inicialmente em 1948 por Orowan.

Na Figura A2(a) as duas discordâncias se aproximam de uma fileira de precipitados. Nas Figuras A2(b) e A2(c), a primeira discordância curva-se em torno dos precipitados para continuar o movimento e na Figura A2(d) a discordância 1 restaura-se logo após a fileira de precipitados, deixando em torno deles anéis de discordâncias. Assim, a discordância 2, para mover-se entre os precipitados, deve também vencer as tensões introduzidas pelos anéis de discordâncias, o que exige uma tensão ainda maior, provocando um maior encruamento no material.

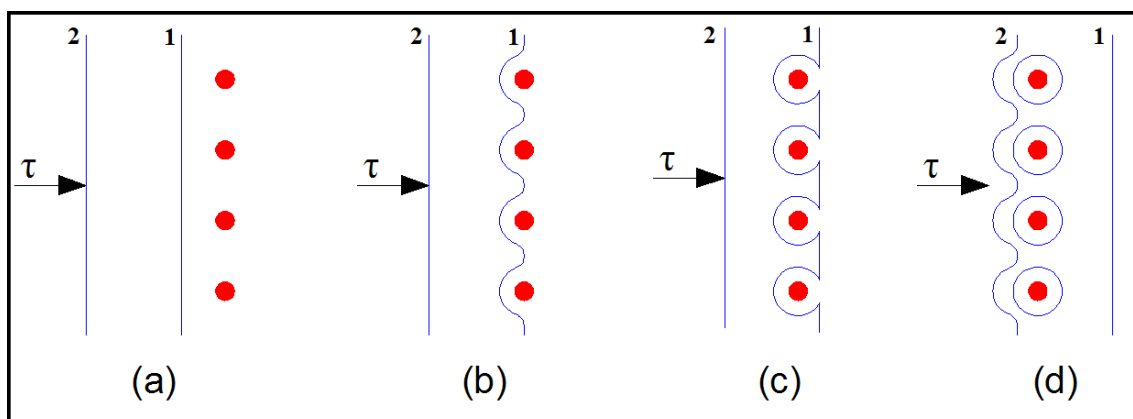


Figura A2: Representação esquemática da sequência de interação de duas discordâncias com uma fila de precipitados (Adaptado de Santos, 2006).

As fases metaestáveis intermediárias que se formam sequencialmente com diferentes estruturas cristalinas e composições, podem ser coerentes, semicoerentes ou incoerentes com a matriz, até chegar à fase de equilíbrio incoerente com a matriz. As fases metaestáveis evidentemente apresentam maior energia livre que a fase de equilíbrio, mas em certas condições se mantém estáveis em razão das baixas energias de superfície.

A partir de uma solução sólida supersaturada em temperaturas adequadas, pode se iniciar a formação de zonas enriquecidas de soluto, da ordem de 20 a 40 Å, os quais não podem ser observadas por microscopia óptica. Estas zonas são denominadas zonas de Guinier-Preston (GP) por terem sido detectadas pela primeira vez, pelas técnicas de difração de raios-X, por A. Guinier, na França, e G. D. Preston, na Inglaterra, realizando trabalhos independentes na década de 30 do século XX (Santos, 2006). Foi constatado que estas zonas são estáveis em baixas temperaturas, mas existe uma temperatura limite, acima da qual os átomos de soluto que as compõem, se dissolvem novamente na rede cristalina da matriz.

Um fator importante na formação das zonas GP é a concentração de vazios na rede cristalina da solução supersaturada de soluto. A concentração de vazios aumenta com a temperatura, sendo assim alta durante a solubilização. Com o resfriamento rápido após a solubilização, a liga mantém essa alta concentração de vazios que facilitam os movimentos por difusão dos átomos de soluto necessários para a formação das zonas.

As ligas de alumínio contendo cobre foram extensivamente estudadas do ponto de vista da precipitação, sendo freqüentemente usadas para exemplificar a seqüência de formação de fases metaestáveis, que são ilustradas pela Figura A3. A precipitação em aços contendo cobre ocorre da mesma maneira.

Considerando uma matriz monofásica com a fase κ supersaturada de cobre, elevando-se a temperatura a um valor não muito alto (bem abaixo da temperatura solvus da liga), inicia-se a precipitação de partículas de segunda fase, metaestáveis que não são a fase de equilíbrio θ . Em relação à fase supersaturada κ , o aparecimento dessa fase metaestável provoca uma redução da energia livre, mas é mais alta que a fase de equilíbrio. Inicialmente há a formação de zonas GP coerentes com a matriz, que apresentam velocidades de nucleação maior que as outras fases metaestáveis. No caso das ligas Al-Cu, essas zonas são denominadas GP (1) e são constituídas de regiões ricas em cobre, que se apresentam em forma de discos.

Com a continuidade do processo, inicia-se a formação de um precipitado metaestável que apresenta velocidade de nucleação menor e que difere das zonas iniciais por apresentar já uma estrutura cristalina tetragonal e dimensões bem maiores. Esse precipitado é normalmente designado por θ'' , mas apesar de não se tratar mais de uma zona típica, também é designado GP (2). Como a formação de θ'' provoca uma redução de energia livre em relação à GP (1), estas se tornam menos estáveis e desaparecem neste estágio do processo. Os maiores aumentos de dureza e resistência mecânica são obtidos com o precipitado θ'' .

Seqüencialmente, formam-se precipitados de uma nova fase metaestável denominada θ' , que provoca uma redução da energia livre em relação à fase metaestável θ'' . Essa fase também apresenta estrutura tetragonal, porém com parâmetros de rede diferentes da anterior (θ'') e da fase de equilíbrio θ . Esta fase mantém-se apenas semicoerente à matriz, provocando menores tensões na matriz. Os precipitados θ' são bem maiores que os da fase θ'' , podendo ser observados por microscopia óptica. Durante a formação dos precipitados da fase θ' há uma coexistência das duas fases, θ' e θ'' , mas θ'' tende a desaparecer gradativamente com o surgimento de θ' porque são precipitados menos estáveis. Do ponto de vista de propriedades mecânicas, há uma diminuição da dureza e da resistência mecânica com a formação da fase θ' .

Finalmente, na última etapa da transformação, são formados os precipitados da fase de equilíbrio θ , que também é tetragonal e totalmente incoerente com a matriz. Como as tensões induzidas pela manutenção da coerência e semicoerência são eliminadas, a formação do precipitado de equilíbrio diminui a dureza e a resistência mecânica em relação aos anteriores.

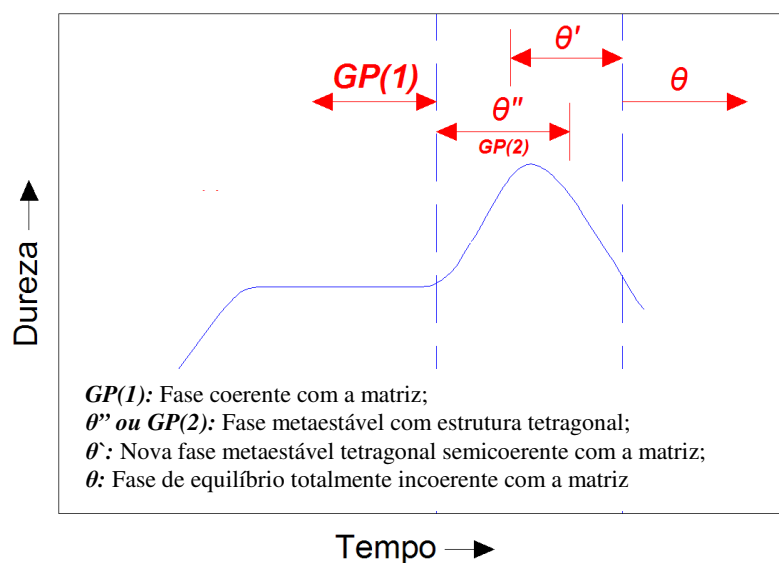


Figura A3: Representação esquemática da sequência de precipitados formados ao longo do tempo para uma liga Al-Cu e sua influência na dureza (Adaptado de Santos, 2006).